



Neuartige Imidazoliumsalze für die
Erkennung von Anionen – Synthese, Selbstaggregation
und Rezeptoreigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Thomas Brendgen

aus Ingoldingen

Geburtsort Aachen

2008

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2004 bis Juli 2008 im Institut Organische Chemie I der Universität Ulm.

Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Schatz

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard Maas

Tag der Promotion: 12.11.2008

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr. Jürgen Schatz

für das mir entgegengebrachte Vertrauen, den Freiraum bei der Bearbeitung des Forschungsthemas und das Engagement bei der Betreuung während der gesamten Doktorarbeit.

Herrn *Prof. Dr. Gerhard Maas* danke ich herzlich für die Aufnahme in das Institut für Organische Chemie I, die wohlwollende Unterstützung während der gesamten Arbeit und für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der OC 1 für die gute Zusammenarbeit bedanken. Insbesondere danke ich meinen langjährigen Mitstreitern *Daniel Schühle, Christine Steinle, Gordana Gadanji, Susanne Steinhauser, Stefan Buck* und *Tilmann Fahlbusch*.

Wenn mans nur versucht, so gehts.

Das heißt: mitunter, doch nicht stets.

(Wilhelm Busch)

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	I
1. Einleitung	1
1.1. Anionen–Rezeptoren.....	1
1.1.1. Rezeptoren auf Amid–Basis	5
1.1.2. Rezeptoren auf Pyrrol–Basis.....	10
1.1.3. Rezeptoren auf Harnstoff– bzw. Thioharnstoff–Basis.....	17
1.1.4. Rezeptoren auf Guanidinium–Basis	23
1.1.5. Rezeptoren auf Ammonium–Basis	28
1.1.6. Rezeptoren mit Metallionen als Anionenbindungsstellen	33
1.1.7. Rezeptoren auf Imidazolium–Basis	36
2. Konzeption der Arbeit.....	44
3. Eigene Ergebnisse	46
3.1. Synthese Imidazolium–substituierter Anionenrezeptoren	46
3.1.1. Synthese der Imidazole	49
3.1.2. Synthese der Benzolplattformen.....	58
3.1.3. Synthese der Imidazoliumsalze	59
3.2. Komplexierung unterschiedlicher Benzoate und Carboxylate durch Imidazolium–substituierte Benzolderivate.....	64
3.2.1. Bestimmung der Selbstaggregation der eingesetzten Rezeptoren.....	70
3.2.2. Targetscreening.....	72
3.2.3. Rezeptorscreening	75
3.2.4. Chirale Erkennung.....	83

3.2.5.	Überprüfung der Ergebnisse	84
4.	Zusammenfassung und Ausblick – Summary and Outlook.....	85
4.1.	Zusammenfassung.....	85
4.1.1.	Präparative Befunde.....	85
4.1.2.	Ergebnisse der supramolekularen Untersuchungen.....	89
4.2.	Ausblick.....	92
4.3.	Summary.....	93
4.3.1.	Preparative results.....	93
4.3.2.	Results of the supramolecular investigations	97
4.4.	Outlook.....	100
5.	Experimenteller Teil	101
5.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	101
5.1.1.	Arbeitstechniken	101
5.1.2.	Analysenmethoden.....	102
5.2.	Synthese von Ausgangsverbindungen	104
5.2.1.	<i>N</i> -(<i>p</i> -Tolylsulfonylmethyl)formamid (142).....	104
5.2.2.	<i>p</i> -Toluolsulfonylmethylisocyanid (102).....	105
5.2.3.	1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (123).....	106
5.2.4.	1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (101).....	107
5.2.5.	1-(4-Hydroxyphenyl)thioharnstoff (97)	108
5.2.6.	4-(2-Mercapto-4,5-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)phenol (98)	109
5.2.7.	4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonat (120)	110
5.2.8.	5-Morpholinothiophen-2-carbaldehyd (119).....	111
5.2.9.	2,4,6-Trimethylpyrylium-tetrafluoroborat (143)	112
5.3.	Synthese von Iminen.....	113

5.3.1.	(<i>E</i>)-4-((Benzylimino)methyl)phenol (112).....	113
5.3.2.	(<i>E</i>)-4-((Isopropylimino)methyl)phenol (111).....	114
5.3.3.	(<i>E</i>)-4-(((<i>S</i>)-1-Phenylethylimino)methyl)phenol (114).....	115
5.3.4.	(<i>E</i>)-4-(((<i>R</i>)-1-Cyclohexylethylimino)methyl)phenol (113)	116
5.3.5.	(<i>E</i>)-4-(4-Nitrobenzylidenamino)phenyl-4-methylbenzolsulfonat (116).....	117
5.3.6.	(<i>E</i>)- <i>N</i> -(4-Nitrobenzyliden)-4-nitrobenzylamin (117).....	118
5.3.7.	(<i>E</i>)-4-((5-Bromthiophen-2-yl)methylenamino)phenyl-4-methylbenzolsulfonat (118)	119
5.3.8.	(<i>E</i>)- <i>N</i> -((5-Morpholinothiophen-2-yl)methylen)propan-2-amin (115)	120
5.3.9.	1,4-Bis(4-Hydroxyphenyl)diazabutadien (144)	121
5.4.	Synthese von Imidazolen	122
5.4.1.	5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (103).....	122
5.4.2.	1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (104)	123
5.4.3.	1-((<i>R</i>)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (105)	124
5.4.4.	5-(4-Hydroxyphenyl)-1-((<i>S</i>)-1-phenylethyl)imidazol (106).....	126
5.4.5.	1-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)imidazol (108)	127
5.4.6.	5-(5-Bromthienyl)-1-(4-hydroxyphenyl)imidazol (110)	128
5.4.7.	1-Isopropyl-(5-(5-morpholinothienyl))imidazol (107).....	129
5.4.8.	1,5-Bis(4-nitrophenyl)imidazol (109).....	130
5.4.9.	1-(4-Hydroxyphenyl)-4,5-diphenylimidazol (96)	131
5.5.	Synthese von Imidazoliumsalzen	132
5.5.1.	1,3,5-Tris[(5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol-tribromid (124).....	132
5.5.2.	1,3,5-Tris[(1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol-tribromid (125).....	134
5.5.3.	1,3,5-Tris[(5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (126).....	135

5.5.4.	1,3,5-Tris[(1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (127).....	136
5.5.5.	1,3,-Bis[(5-(4-hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)methyl]-benzol-dibromid (128)	137
5.5.6.	1,3-Bis[(1-benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-benzol-dibromid (129)	138
5.5.7.	1,3,5-Tris[1-((<i>R</i>)-1-cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (130)...	139
5.5.8.	1,3,5-Tris[5-(4-hydroxyphenyl)-1-((<i>S</i>)-1-phenylethyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (131).....	140
5.5.9.	1,3,5-Tris[(1-(4-hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (132).....	141
5.5.10.	1,3,5-Tris[(5-(5-bromthiophen)-1-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (134).....	143
5.5.11.	1,3,5-Tris[(1,5-bis(4-nitrophenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (133)	145
5.5.12.	5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropyl-3-methylimidazoliumiodid (135).....	146
5.5.13.	1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-methylimidazoliumiodid (136).....	147
5.5.14.	1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-nitrobenzyl)imidazoliumbromid (137)	148
5.5.15.	1-Isopropyl-5-(5-morpholinothienyl)-3-methylimidazoliumiodid (140)	149
5.5.16.	1-((<i>R</i>)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-methylimidazoliumiodid (139)	151
5.5.17.	1-(4-Hydroxyphenyl)-3-methyl-5-(4-nitrophenyl)imidazoliumiodid (138) .	152
5.5.18.	1,3-Bis(4-Hydroxyphenyl)imidazoliumtetrafluoroborat (145).....	153
5.6.	NMR-Titrationen.....	154
6.	Anhang.....	163
6.1.	Strukturverzeichnis der hergestellten Substanzen.....	163
7.	Literaturverzeichnis	166
Lebenslauf	173

Wissenschaftliche Publikationen.....	174
Erklärung	175

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ADP	Adenosindiphosphat
AMP	Adenosinmonophosphat
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
C-H-N	Elementaranalyse
CI-MS	Chemical Impact Massenspektrometrie
COSY	Correlation Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DHB	Dihydroxybenzoat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
EI-MS	Electron Impact Massenspektrometrie
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
kat. / Kat	katalytisch / Katalysator

MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OAc	Acetat
OTf	Trifluormethansulfonat
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	Parts per million
R	Rest
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TOF	Time of Flight
THF	Tetrahydrofuran

1. Einleitung

1.1. Anionen–Rezeptoren

Die Chemie der Anionenerkennung ist im Gegensatz zu der Koordinationschemie von Kationen ein noch relativ junges Gebiet der Supramolekularen Chemie. Sie geht auf Arbeiten zurück, die in den späten sechziger Jahren durchgeführt wurden,^[1-3] in einer Zeit, als *Pedersen* über die Synthese und die Koordinationschemie von Kronenethern und *Lehn* über die Koordination von Kationen durch Cryptanden berichtete.^{[4],[5]} Daraus folgend entwickelte sich die Koordinationschemie von Kationen in den siebziger Jahren zu dem weit fortgeschrittenen Gebiet der Supramolekularen Chemie, das sie heute darstellt. In den letzten 20 Jahren hat aber auch die Koordinationschemie von Anionen an Bedeutung gewonnen und entwickelt sich stetig weiter.^[6]

Für das steigende Interesse an der Komplexierung von Anionen gibt es gute Gründe. Anionen sind überall in biologischen Systemen präsent. So sind z.B. viele Enzymsubstrate und Cofaktoren anionisch.^[7-9]

Aber auch allgemein bekannte Probleme, wie zum Beispiel die Eutrophierung von Gewässern durch den übermäßigen Einsatz von Phosphatdüngern und die Carcinogenese durch Nitratmetabolite, wecken das Interesse an der Erkennung, der Bindung und dem analytischen Nachweis von Anionen.^{[10],[11]}

Ein Grund für die dennoch langsamere Entwicklung der Koordinationschemie von Anionen im Vergleich zu der von Kationen, mag das ungleich schwierigere Design von Anionen–Rezeptoren sein. Mehrere Eigenschaften der Anionen erschweren die Synthese von effektiven Rezeptoren:

Der Vergleich von Anionen mit isoelektronischen Kationen zeigt, dass der Anionenradius größer ist (Tabelle 1). Damit weisen sie ein kleineres Ladung zu Radius Verhältnis auf, und die bindenden elektrostatischen Wechselwirkungen sind deswegen geringer als bei den kleineren Kationen.^[12]

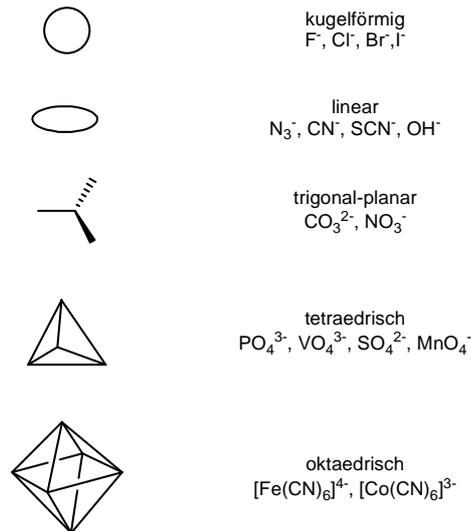
Tabelle 1: Ionenradien von isoelektronischen Kationen und Anionen.^[12]

Kation	r [Å]	Anion	r [Å]
Na ⁺	1.16	F ⁻	1.19
K ⁺	1.52	Cl ⁻	1.67
Rb ⁺	1.66	Br ⁻	1.82
Cs ⁺	1.81	I ⁻	2.06

Wenn man etwa gleichgroße Kationen und Anionen miteinander vergleicht, dann weisen die Anionen eine wesentlich größere freie Solvatationsenergie ΔG_{Solv} auf als die Kationen, z.B. $\Delta G_{\text{Hydratation}}(\text{F}^-) = -465 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{Hydratation}}(\text{K}^+) = -295 \text{ kJmol}^{-1}$). Aus diesem Grund müssen Anionenrezeptoren effektiver mit dem umgebenden Lösemittel konkurrieren.^[13] Außerdem kann die Ladung von Anionen pH-abhängig sein, das bedeutet Anionen können bei niedrigem pH-Wert protoniert werden und somit ihre Ladung teilweise oder ganz verlieren. Daraus folgt, dass der Rezeptor auch bei dem pH-Wert, bei dem das zu komplexierende Anion vorliegt, aktiv sein muß.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese eines zum Anion komplementären Rezeptors sind die vielfältigen Molekülgeometrien von Anionen (Abbildung 1).^[14]

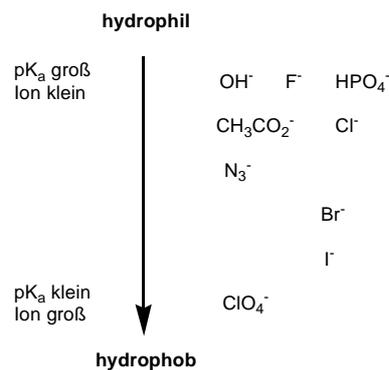
Abbildung 1: Strukturen von Anionen



Aber nicht nur das Anion und der Rezeptor sind für die Stärke bzw. die Selektivität einer Bindung verantwortlich. Lösemittelleffekte spielen eine große Rolle bei der Komplexierung von Anionen. Soll die Komplexierung z.B. in einem protischen Lösemittel, das starke Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen bildet, erfolgen, so muß sich der Rezeptor gegen diese Lösemittelumgebung „durchsetzen“. Somit ist ein neutraler Rezeptor, der Anionen durch Ion–Dipol–Wechselwirkung bindet, in einem aprotischen Lösemittel verwendbar, in einem protischen Lösemittel wird er jedoch kaum in der Lage sein das Zielanion zu binden, so wie es ein geladener Rezeptor wäre.^[6]

Gleichermaßen beeinflusst die Hydrophobie von Anionen die Selektivität ihrer Bindung. Hydrophobe Anionen werden in hydrophoben Bindungsstellen stärker gebunden. Dieses Verhalten ist qualitativ in der *Hofmeister*-Serie, einer Reihung von Anionen nach ihrer Hydrophobie, abgebildet (Abbildung 2).^[15]

Abbildung 2: Hydrophilie/Hydrophobie-Reihe nach *Hofmeister*.^[15]



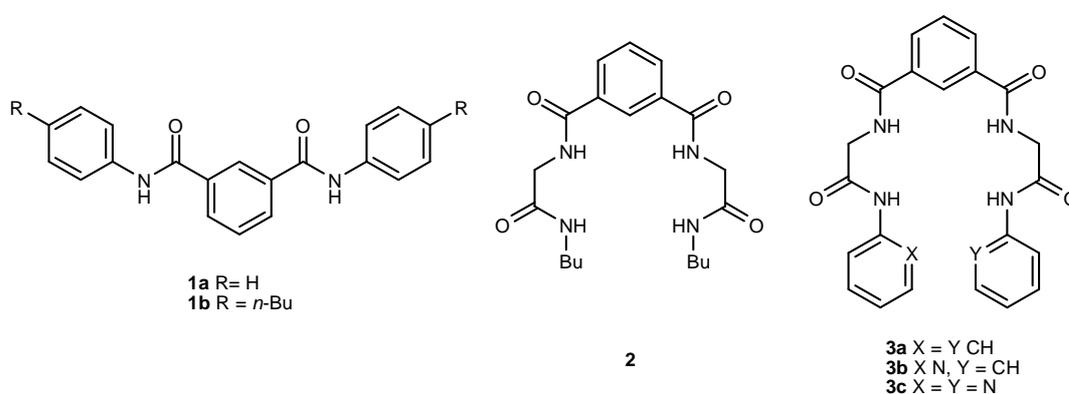
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für das Design eines selektiven Wirtes bzw. Rezeptors für Anionen sowohl die Geometrie und Basizität des Anions, als auch die Eigenschaften des Lösemittels berücksichtigt werden müssen. In letzter Zeit haben sich so mehrere Systeme herausgebildet, die Anionen effektiv durch Wasserstoffbrückenbindungen und/oder elektrostatische Wechselwirkungen binden, oder Rezeptoren die Metallionenzentren als Anionenbindungsstelle enthalten. Im Folgenden sollen einige Vertreter dieser Rezeptorklassen näher vorgestellt werden.

1.1.1. Rezeptoren auf Amid-Basis

Sekundäre Amide erfuhren bereits breite Anwendung in der Synthese von Anionenrezeptoren als Wasserstoffbrückendonoren.^[16]

Crabtree et al. stellten Rezeptoren auf Basis von Isophthalamiden wie **1a** und **1b** her (Abbildung 3).^{[17],[18]} Für **1b** wurde ausschließlich eine 1:1 Wirt-Gast-Stöchiometrie gefunden. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurden Komplexbildungskonstanten in Dichlormethan-*d*₂ ermittelt, die $6.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ für Chlorid, $7.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für Bromid und 460 M^{-1} für Iodid betragen. Diesen Arbeiten folgend synthetisierten *Kondo* und Mitarbeiter die Rezeptoren **2** und **3a-c**, bestehend aus einem Isophthalamid-Kern, α -Aminosäure-Spacern und abschließenden Amid-Gruppen (Abbildung 3).^[19]

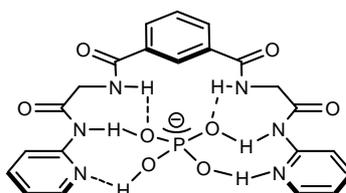
Abbildung 3: Rezeptoren **1a** und **1b** nach *Crabtree* und **2**, **3a-c** nach *Kondo*.



Rezeptor **3c** zeigt eine Selektivität für Dihydrogenphosphat im Vergleich zu Acetat ($(K(\text{H}_2\text{PO}_4^-)/K(\text{AcO}^-)) > 59.9$ in 0.5% DMSO/Acetonitril). Die Pyridin-Reste des Rezeptors können Wasserstoffbrückenbindungen zum Dihydrogenphosphatanion ausbilden (Abbildung 4).

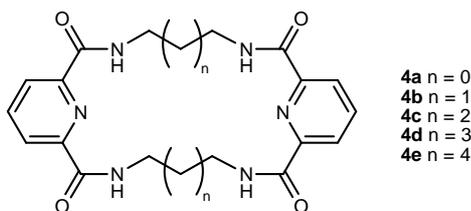
Durch diese zusätzliche Wechselwirkung zwischen Wirt und Anion entsteht ein stabilerer Komplex mit höherer Selektivität, als bei **3a** und **3b**.

Abbildung 4: Komplex von **3c** mit Dihydrogenphosphat.



Chmielewski und *Jurczak* haben sowohl Rezeptoren mit Isophthalamidgruppen, als auch mit 2,6-Dicarboxyamidopyridinen, die über kurze Alkylketten verbunden sind, hergestellt.^{[20],[21]} An diese Arbeiten anschließend wurden die Rezeptoren **4a–e** synthetisiert (Abbildung 5) und Untersuchungen zur Komplexierung von Anionen in DMSO-*d*₆ durchgeführt.^{[22],[23]} Diese Studien zeigten, dass die Größe des Rezeptors großen Einfluss auf die Stärke der Bindung zu einem Anion hat, für die Selektivität für ein bestimmtes Anion jedoch von zweitrangiger Bedeutung ist. Der Rezeptor **4b** zeigte in dieser Serie die stärksten Bindungen zu Anionen (Chlorid wurde mit einer Bildungskonstante von $1.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ gebunden, im Vergleich zu einer Konstante von 65 M^{-1} bei der Untersuchung von **4a**). Diese hohe Affinität zu einer Vielzahl von Anionen resultiert den Autoren zufolge aus der aufeinander abgestimmten Vororientierung und dennoch vorhandenen Anpassungsfähigkeit dieses Rezeptors im Vergleich zu seinen Homologen.

Abbildung 5: Rezeptoren **4a–e** nach *Chmielewski*.



Eine weitere effektive Klasse von Rezeptoren sind die tripodalen tris-2-Aminoethylamin (tren) basierten Wirte.^{[24],[25]}

Der in DMSO oder CDCl_3 Chlorid-selektive Rezeptor **5** (Tabelle 2) dieser Bauart wurde von *Pulpoka et al.* vorgestellt (Abbildung 6).^[26]

Abbildung 6: Rezeptor **5** nach *Pulpoka*.

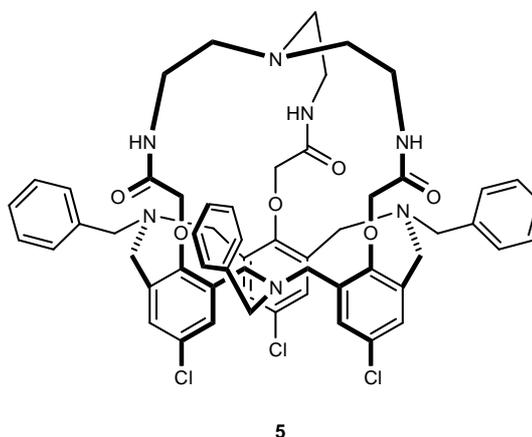


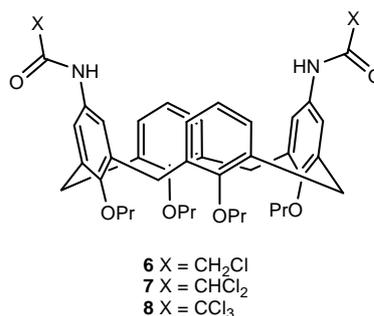
Tabelle 2: Komplexbildungskonstanten (K [M^{-1}]) des *Pulpoka* Kryptanden **5**, bestimmt in DMSO durch UV-VIS-Titrationsuntersuchungen (25 °C, $I = 0.01 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$).

Anion	K
F^-	600
Cl^-	3.5×10^4
Br^-	9.3×10^3
I^-	520
NO_3^-	59
AcO^-	$K_1 = 830, K_2 = 1.1 \times 10^6$
PhCOO^-	$K_1 = 230, K_2 = 1.8 \times 10^6$

Calixarene^[27-32] stellen eine gute Plattform für Anionenrezeptoren dar, an die Gruppen für die Koordination von Anionen angebunden werden können. Funktionalisierte Calixarene wurden als Rezeptoren für Kationen,^[33]

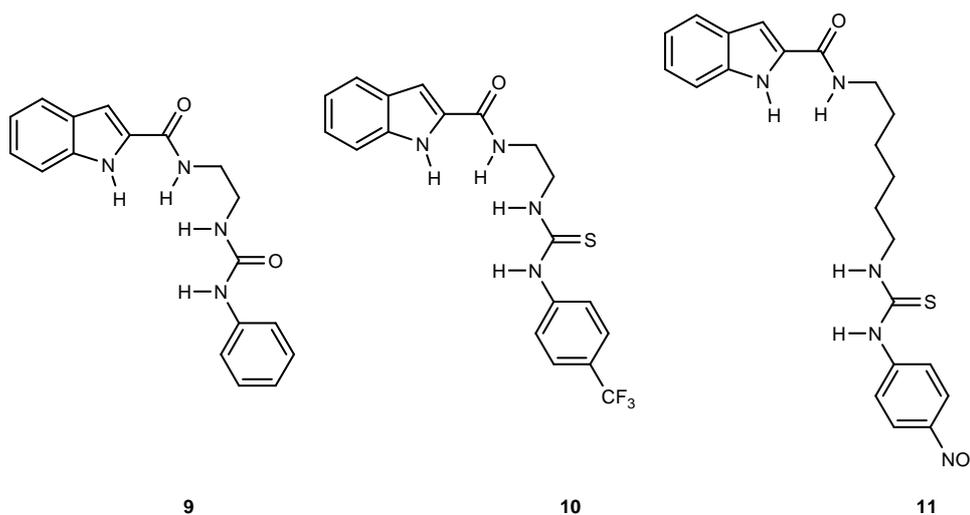
Anionen ^[34] und neutrale Gäste ^[35] verwendet. Die Calixarene **6**, **7** und **8** besitzen zwei Amidgruppen, die sich durch die Anzahl der Chlorsubstituenten unterscheiden (Abbildung 7).^[36] Der Rezeptor **7** zeigte die stärkste Anionenbindung. Beispielweise wurde das Benzoatanion von Rezeptor **6** mit einer Komplexbildungskonstante von 107 M^{-1} gebunden. Bei der Verwendung von Rezeptor **7** betrug die Konstante $5.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Die Steigerung der Komplexbildungskonstante um einen Faktor 48 kann auf den größeren elektronenziehenden Effekt der CHCl_2 -Gruppe von **7** im Vergleich zu der CH_2Cl -Gruppe in **6** zurückgeführt werden. Rezeptor **8** bildete dagegen keine Komplexe mit Anionen. Dies ist vermutlich durch die sterische Abschirmung der Bindungsstellen durch die räumlich anspruchsvollen und rotationssymmetrischen CCl_3 -Gruppen begründet.

Abbildung 7:

Calixarenliganden **6**, **7** und **8** nach *Cameron* und *Loeb*.

Ausgehend von Indol stellten *Pfeffer et al.* die Anionenrezeptoren **9–11** dar (Abbildung 8), die sowohl über das Indol N–H und ein Amid, als auch über eine Harnstoff- bzw. Thioharnstoffeinheit, Anionen binden.

Abbildung 8: Rezeptoren **9–11** auf Indolbasis.



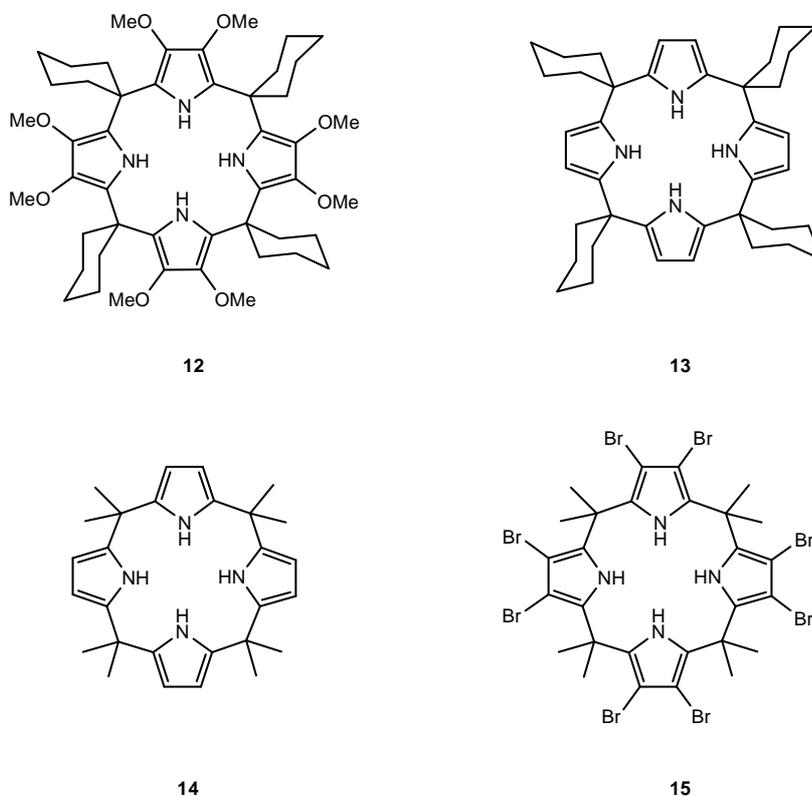
NMR-Titrationsexperimente in $\text{DMSO-}d_6$ mit Tetrabutylammoniumsalzen ergaben für Chlorid, Acetat und Dihydrogenphosphat die in Tabelle 3 angegebenen Komplexbildungskonstanten.^[37]

Tabelle 3: Bindungskonstanten ($K [M^{-1}]$) von **9–11** mit verschiedenen Anionen in $\text{DMSO-}d_6$.

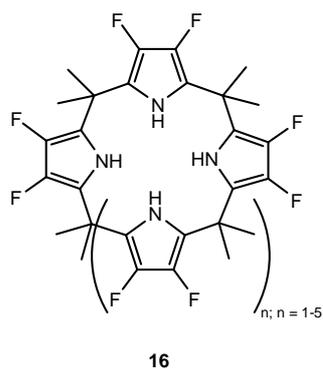
Wirt	Cl^-	AcO^-	H_2PO_4^-
9	130	1.3×10^3	3.2×10^3
10	160	630	3.2×10^3
11	–	7.9×10^3	2.5×10^3

1.1.2. Rezeptoren auf Pyrrol-Basis

Die Arbeitsgruppe um *Sessler* berichtete 1996, dass Calixpyrrole, macrocyclische Verbindungen, die schon vor über 100 Jahren von *Baeyer* ^[38] synthetisiert wurden, in der Lage sind Anionen über NH–Anion–Wasserstoffbrückenbindungen zu komplexieren.^[39] Diese Rezeptoren zeigten eine deutliche Selektivität für Fluorid gegenüber anderen anionischen Gästen.^[39] Neuere Untersuchungen zeigten, dass diese Selektivität stark lösemittelabhängig ist und dass die Selektivität für Fluorid unter bestimmten Bedingungen gänzlich verloren gehen kann.^{[40],[41]} Weitere Untersuchungen zeigten, dass durch die Veränderung der Substituenten am C–Rim des Calix[4]pyrrols die Bindungseigenschaften gegenüber Anionen beeinflussbar sind. *Sessler et al.* synthetisierten die Calix[4]pyrrole **12–15** (Abbildung 9). Der mit elektronenschiebenden OMe–Gruppen versehene Rezeptor **12** zeigte im Vergleich mit dem Grundgerüst **13** eine deutlich geringere Affinität zu Anionen. Dies wurde auf die verringerte Acidität der NH–Protonen zurückgeführt. Im Gegensatz dazu konnte die Acidität der NH–Protonen und damit auch die Bindungsstärke zu Anionen verstärkt werden, indem elektronenziehende Brom–Substituenten eingeführt wurden. Dies wurde durch den Vergleich der Rezeptoren **14** und **15** deutlich.^[42]

Abbildung 9: β -substituierte Calix[4]pyrrole **12–15** nach Sessler.

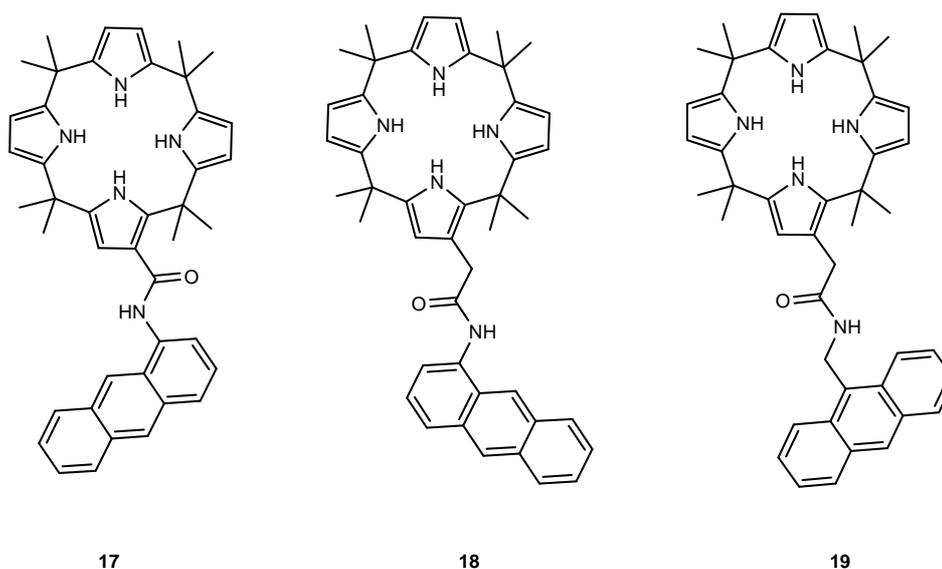
Diese Arbeiten fortführend konnten Sessler *et al.* auch fluorierte Calixpyrrole **16** darstellen (Abbildung 10).^[43]

Abbildung 10: Fluorierte Calixpyrrole **16** nach Sessler.

Die Variationsmöglichkeiten des Calixpyrrolgrundgerüsts sind vielseitig.^[44-47] Bei den Calixpyrrolen **17–19** wurde eine Anthraceneinheit als Fluoreszenzmarker eingebaut (Abbildung 11). In allen Fällen bewirkte das Fluoridion die stärkste Fluoreszenzlöschung.

Unter den Rezeptoren war der Wirt **17** der Empfindlichste. Dies wurde einerseits durch die elektronenziehende Eigenschaft der direkt angebundenen Amidgruppe erklärt, andererseits durch die Konjugation von Fluorophor und Anionenbindungsstelle.^{[42],[48]}

Abbildung 11: Calix[4]pyrrol/Anthracen Konjugate **17–19**.

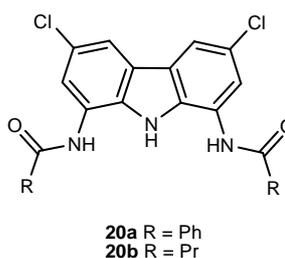


Anionenrezeptoren auf Calix[4]pyrrolbasis hielten bereits Einzug in die technische Anwendung. So konnten Calix[4]pyrrol modifizierte Kieselgele hergestellt werden, die als Packungsmaterialien in der HPLC eingesetzt werden. Die sogenannten Phasen Gel B und Gel M sind z.B. in der Lage Mischungen von AMP, ADP und ATP zu trennen.^{[49],[50]}

Desweiteren ist es möglich Ionen-sensitive Elektroden mit Calix[4]pyrroleinheiten herzustellen.^[51]

Eine andere, acyclische Gruppe der Pyrrol-basierten Rezeptoren wurde von *Jurczak* und seiner Arbeitsgruppe vorgestellt. Diese Rezeptoren **20a,b** (Abbildung 12) basieren auf einer Carbazoleinheit, die in 1- und 8-Position durch Amidgruppen funktionalisiert wurden.^[52]

Abbildung 12: Carbazol basierte Anionenrezeptoren **20a,b**.



Diese Einheit stellt, aufgrund ihrer Starrheit und der gesteigerten Acidität der Pyrroleinheit durch die Konjugation zu zwei Phenylringen, einen interessanten und vielseitigen Synthesebaustein für Anionenrezeptoren dar. Für die Rezeptoren **20a** und **20b** wurden Komplexbildungskonstanten durch ¹H-NMR-Titrationsexperimente in DMSO-*d*₆/0.5% H₂O bestimmt (Tabelle 4).

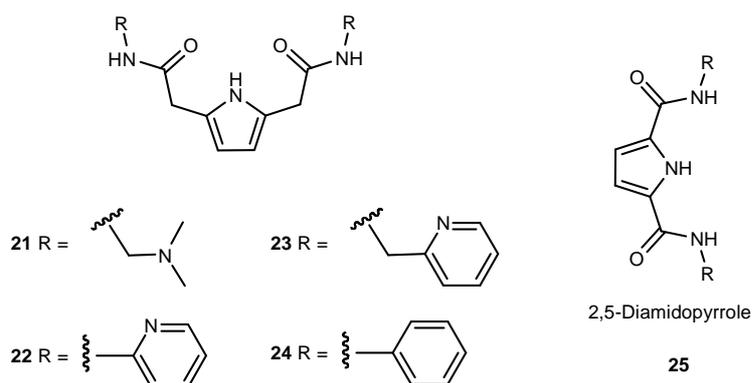
Tabelle 4: Komplexbildungskonstanten (K [M⁻¹]) von **20a,b** in DMSO-*d*₆/0.5% H₂O.^[52]

Anion	K (20a)	K (20b)
Cl ⁻	13	115
PhCOO ⁻	1.2×10^3	8.3×10^3
H ₂ PO ₄ ⁻	1.9×10^3	2.0×10^4

Eine Reihe von Anionenrezeptoren **21–24** auf der Basis von Diamidopyrrolen, die von der Pyrrol-2,5-diessigsäure ausgehend synthetisiert wurden, wurde von *Gale*, *Brooker* und Mitarbeitern auf ihre Anionenbindungseigenschaft hin untersucht. Die ¹H-NMR-Titrationsexperimente zeigten, dass die Komplexbildungskonstanten der Rezeptoren **21–24** etwas größer waren, als die der untersuchten 2,5-Diamidopyrrole **25** (Abbildung 13).^{[53],[54]} Da die Rezeptoren **21–24** einen

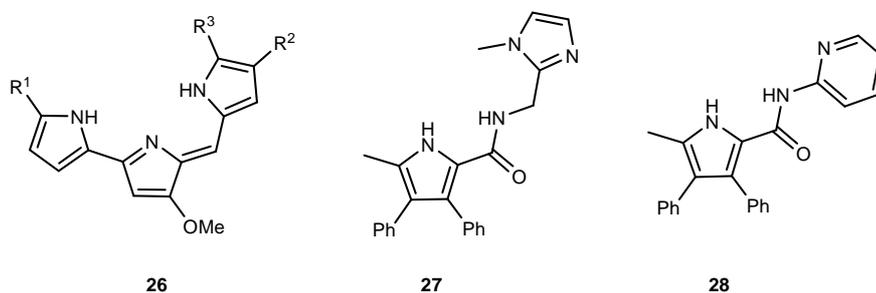
flexibleren Wasserstoffbrückenbindungsbereich besitzen, als die einfachen 2,5-Diamidopyrrole **25**, liegt der Schluß nahe, dass dieser vergrößerte Wasserstoffbrückenbindungsbereich trotz seiner erhöhten Flexibilität passender für die zu komplexierenden Anionen ist.

Abbildung 13: Anionenrezeptoren **21–24** nach Gale und 2,5-Diamidopyrrole **25**.



Acyclische Anionenrezeptoren auf Pyrrolbasis sind von medizinischem bzw. biologischem Interesse, da sie unter Umständen in der Lage sind Chlorid über die Lipid–Doppelschicht hinweg zu transportieren. Prodigiosine sind eine Gruppe von natürlich vorkommenden Pyrrol Alkaloiden, mit der allgemeinen Strukturformel **26** (Abbildung 14), die z.B. von Streptomyces und Serratia hergestellt werden.^[55-57]

Abbildung 14: Grundstruktur der Prodigiosine und „analoge“ Rezeptoren **27** und **28** von Gale und B. D. Smith.

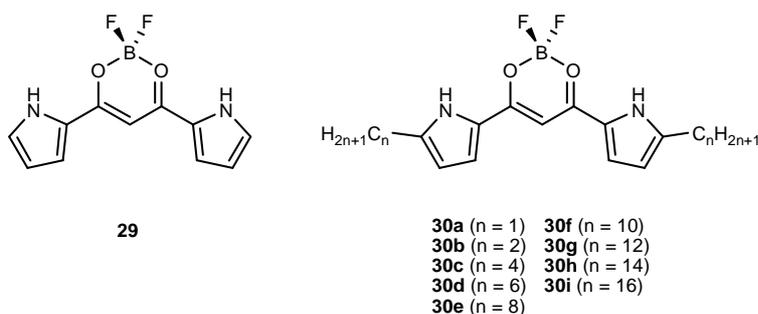


Die beiden Amidopyrrol–Rezeptoren **27** und **28** (Abbildung 14) besitzen analog den Prodigiosinen zwei Wasserstoffbrücken–Donoren und eine basische, protonierbare Funktion.^[58] Es konnte gezeigt werden, dass der Rezeptor **27** besser in der Lage ist als **28**, HCl innerhalb eines Vesicels zu komplexieren, durch die Vesicelmembran zu transportieren und dann wieder

freizugeben. Die Studien wurden an Vesiceln aus (1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin)/cholesterol (7/3) unter Verwendung eines pH-Gradienten, mit niedrigem pH-Wert innerhalb des Vesicels, durchgeführt. Ohne einen pH-Gradienten war Rezeptor **27** immer noch in der Lage Chlorid aus dem Vesicel zu transportieren, jedoch mit einer geringeren Transferrate.

Maeda et al. stellten acyclische Anionenrezeptoren auf Basis von BF_2 -Komplexen von α -alkylierten Dipyrroldiketonen dar. Über UV-Vis-Spektroskopie wurden Assoziationskonstanten der Rezeptoren **29** und **30a-i** mit verschiedenen Anionen bestimmt (Abbildung 15).

Abbildung 15: BF_2 -Komplexe α -alkylierter Dipyrroldiketone.



Die Ergebnisse von *Maeda* legen nahe, dass die Alkylketten die Bindungseigenschaften des Rezeptors beeinflussen. Der Grund dafür ist möglicherweise ihre elektronenschiebende Eigenschaft.

Je länger die Alkylsubstituenten des Rezeptors, umso kleiner wird die Komplexbildungskonstante. Bei größeren Anionen wie AcO^- und H_2PO_4^- wird die Abnahme der Komplexbildungskonstante besonders deutlich, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist.^[59]

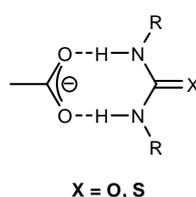
Tabelle 5: Komplexbildungskonstanten ($K[\text{M}^{-1}]$) von **29** und **30a–i** mit verschiedenen Anionen in CH_2Cl_2 .

	Cl^-	Br^-	AcO^-	H_2PO_4^-
29	1.5×10^4	2.1×10^3	9.3×10^5	2.7×10^5
30a	6.0×10^3	1.2×10^3	2.2×10^5	1.5×10^5
30b	4.7×10^3	870	1.7×10^5	7.6×10^4
30c	3.5×10^3	790	1.6×10^5	3.0×10^4
30d	3.6×10^3	690	1.7×10^5	3.5×10^4
30e	3.2×10^3	690	1.4×10^5	2.7×10^4
30f	3.9×10^3	760	1.4×10^5	3.3×10^4
30g	3.9×10^3	750	1.3×10^5	2.9×10^4
30h	3.3×10^3	730	1.2×10^5	2.4×10^4
30i	4.0×10^3	680	1.1×10^5	2.0×10^4

1.1.3. Rezeptoren auf Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Basis

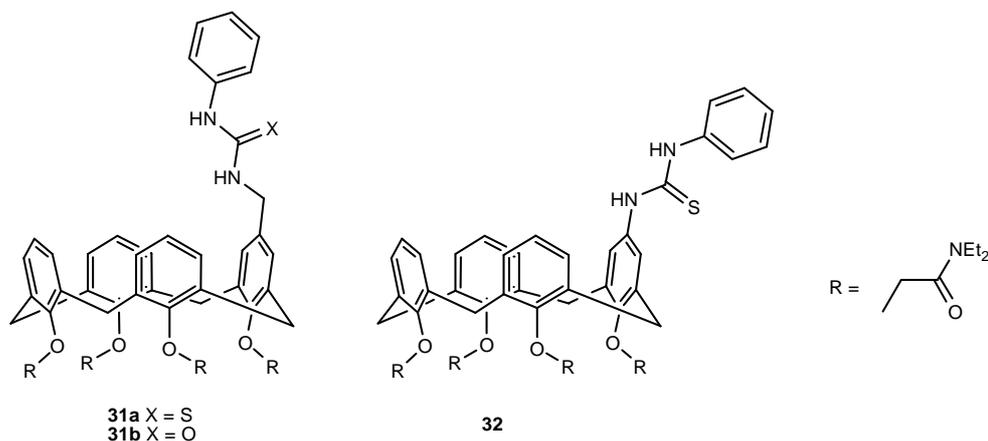
Für die Komplexierung von Oxoanionen wie Carboxylaten und Phosphaten haben sich Harnstoffe bzw. Thioharnstoffe als besonders effektiv herausgestellt. Dies geht auf ihre Eigenschaften als sehr gute Wasserstoffbrücken-Donoren zurück (Schema 1).^[60-62]

Schema 1: „Zweipunkt-Bindung“ zwischen (Thio)Harnstoff und Carboxylat.



Ungaro und Mitarbeiter entwickelten eine Reihe von Calix[4]aren-basierten ditopischen Rezeptoren **31a,b** und **32** (Abbildung 16), die durch Harnstoff- oder Thioharnstoff-Substituenten am Upper-Rim in der Lage sind, Anionen und durch Amid-Substitution des Lower-Rims Kationen, zu binden.^[63] Die Stärke, mit der Rezeptor **32** Anionen bindet, wird durch die Komplexierung von Natriumionen am Lower-Rim erhöht, die Selektivität des Rezeptors jedoch verringert. Der Rezeptor **31a**, der eine zusätzliche Methylen-Gruppe zwischen der Calixaren-Plattform und der Thioharnstoffeinheit besitzt, zeigt bei der Komplexierung von Natriumionen am Lower-Rim im Gegensatz zu **32** nur wenig Änderung der Anionenbindungseigenschaften.

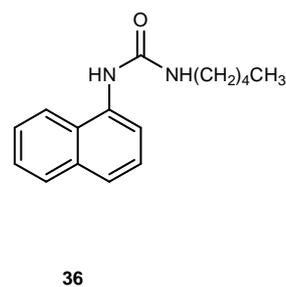
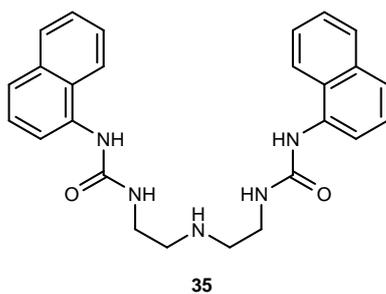
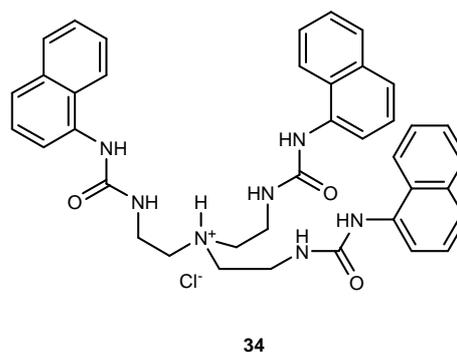
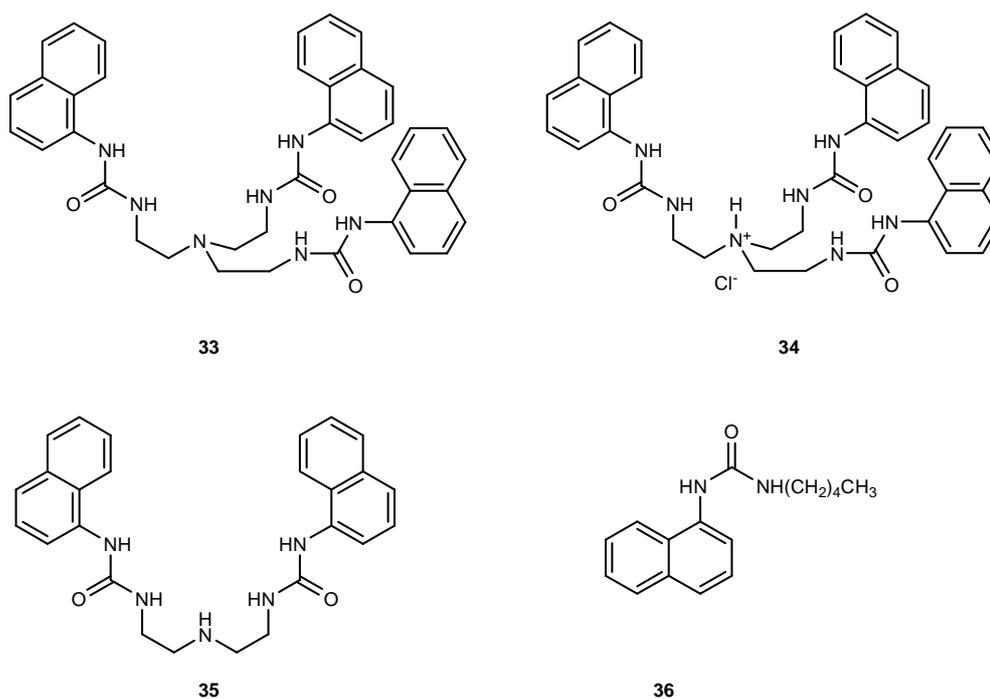
Abbildung 16: (Thio)Harnstoff substituierte Calix[4]arene nach *Ungaro*.



Weitere Anionenrezeptoren mit Calixarenen, Porphyrinen oder Cyclodextrinen wurden von den unterschiedlichsten Arbeitsgruppen entwickelt.^[64-71]

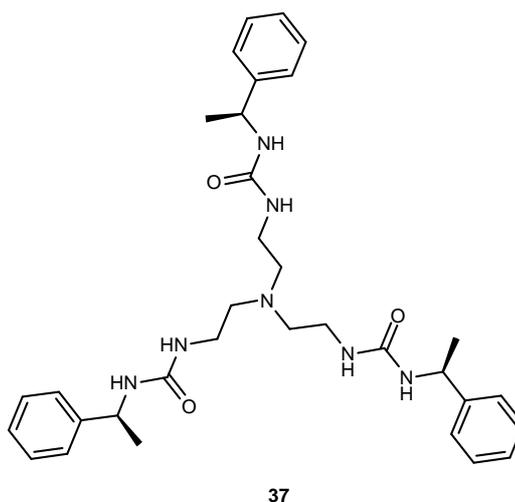
Wu und Mitarbeiter stellten tripodale Rezeptoren her, die mit Naphthylharnstoffen versehen wurden.^[72] Für den Vergleich der Anionenbindungs- und Fluoreszenzeigenschaften der Rezeptoren **33** und **34** wurden die beiden Modellsubstanzen **35** und **36** herangezogen (Abbildung 17). Der Rezeptor **33** zeigte im Vergleich zu anderen Anionen für Dihydrogenphosphat die beste Selektivität.

Abbildung 17: Tripodale Rezeptoren **33**, **34** und Modellsubstanzen **35**, **36**.

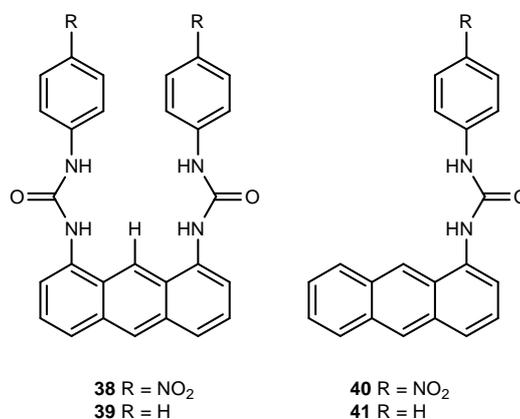


Neben anderen tripodalen Anionenrezeptoren entwickelte die Gruppe um *Steed* den chiralen, enantiomerenrein vorliegenden Rezeptor **37** (Abbildung 18), der Chlorid in DMSO- d_6 mit einer Komplexbildungskonstante von $1.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bindet.^[73-75]

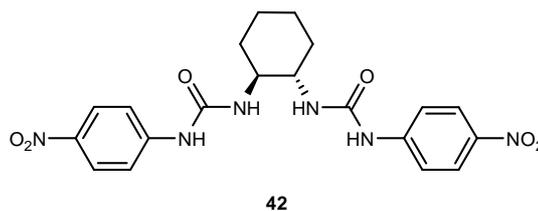
Abbildung 18: Enantiomerenreiner Rezeptor **37** nach *Steed*.



Eine neue Reihe kolorimetrischer und Fluoreszenzsensoren für Fluorid und Pyrophosphat wurde von *Yoon* vorgestellt. Hierfür wurden zwei *p*-Nitrophenylharnstoffeinheiten mit der 1- und 8-Position des Anthracens verknüpft.^[76] Mit den Rezeptoren **38** und **39** wurden Fluoreszenz-Titrationsexperimente in DMSO durchgeführt und die Ergebnisse mit denen für die Rezeptoren **40** und **41** verglichen (Abbildung 19). Für den Rezeptor **39** ergaben sich Komplexbildungskonstanten von 1.1×10^5 , 9.7×10^3 und $6.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ für Fluorid, Bromid und Pyrophosphat. Damit zeigt er eine 250-mal stärkere Bindung zu den Anionen, als das vergleichbare Monoharnstoff-Derivat **41**. Dies ist sowohl auf die höhere Bindungskraft von zwei Harnstoffeinheiten, als auch auf die Ausbildung einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung vom Anthracen-Proton in 9-Position zurückzuführen.

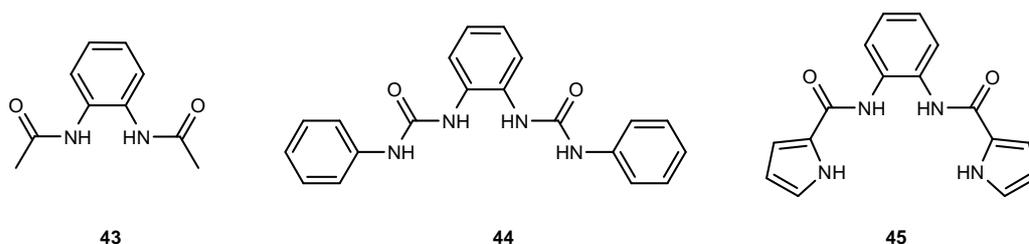
Abbildung 19: Fluoreszenzsensoren **38–41**.

Zwei chirale Rezeptoren wurden von der Arbeitsgruppe um *Fabrizzi* vorgestellt (Abbildung 20).^[77]

Abbildung 20: (S,S)–Enantiomer **42** des *Fabrizzi* Rezeptors.

Titrationsexperimente in DMSO-*d*₆ zeigten, dass **42** mit dem *D*-2,3-Diphosphoglyceratanion einen doppelt so starken Komplex bildet, als das entsprechende (*R,R*)–Enantiomer.

Strukturell ähnliche Rezeptoren **43–45** (Abbildung 21) auf *ortho*-Phenylendiamin Basis wurden von *Gale* und Mitarbeitern synthetisiert.^[78]

Abbildung 21: Rezeptoren **43–45** von *Gale* und *Cheng*.

Das Dipyrrol **45** wurde bereits von *Cheng et al.* hergestellt und auch untersucht.^[79] Die Bindungseigenschaften dieses Rezeptors gegenüber

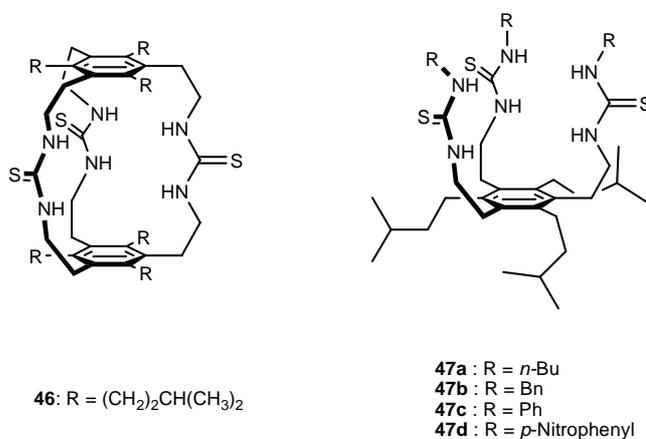
Carboxylaten wurden jedoch nicht überprüft. *Gale et al.* zeigten mit ihren Experimenten (Tabelle 6), dass der Rezeptor **44** am effektivsten Anionen binden kann. Zusätzlich zeigt er eine Selektivität für Carboxylatanionen.^[78]

Tabelle 6: Komplexbildungskonstanten ($K[M^{-1}]$) der Rezeptoren **43–45** in DMSO- d_6 /0.5% H₂O.

Anion	43	44	45
Cl ⁻	13	43	12
Br ⁻	–	< 10	–
AcO ⁻	98	3.2×10^3	251
PhCOO ⁻	43	1.3×10^3	113
H ₂ PO ₄ ⁻	149	732	295
HSO ₄ ⁻	–	10	–

Tobe et al. synthetisierten die Rezeptoren **46** und **47a–d** (Abbildung 22). Mit Acetat, Chlorid und Fluorid bildete der offenkettige Thioharnstoff **47a** deutlich stärkere Komplexe als die Sandwichverbindung **46**. Dies wurde auf starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die in **46** vorliegen, zurückgeführt.^[80]

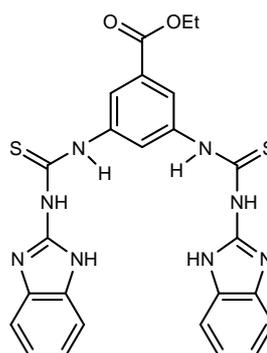
Abbildung 22: Rezeptoren **46** und **47a–d** nach *Tobe*.



Von *Jang* und Mitarbeitern wurde der Rezeptor **48**, bei dem sie die Bindungseigenschaften von Benzimidazoleinheiten und Thioharnstoffen

kombinierten, dargestellt (Abbildung 23). Dadurch sollte ein Rezeptor erzeugt werden, der starke Anionenkomplexe auch in wässrigem Milieu ausbildet. Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten wurde durch Fluoreszenzmessungen in einem DMSO/Wasser-Gemisch (8:2, v/v) vorgenommen. Es wurde eine Reihe Anionen getestet, jedoch nur mit Phosphat konnte eine signifikante Änderung der Fluoreszenz des Rezeptors beobachtet werden. Dies führte *Jang* zu dem Schluß, dass die Pseudokavität des Rezeptors komplementär zu der Größe und Geometrie des Phosphations ist. Die Bildungskonstante für den Komplex von Rezeptor **48** mit Phosphat wurde auf $(1.0 \pm 0.15) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ bestimmt.^[81]

Abbildung 23: Rezeptor **48** nach *Jang*.



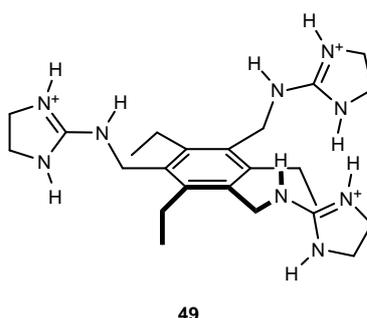
48

1.1.4. Rezeptoren auf Guanidinium-Basis

Eine den Harnstoffen und Thioharnstoffen verwandte Gruppe zur Erkennung von Anionen ist das Guanidinium. Dieses bindet ebenfalls über zwei Wasserstoffbrückenbindungen gut an Carboxylate und Phosphate. Im Gegensatz zu den (Thio)Harnstoffen trägt das Guanidinium eine positive Ladung. Durch die zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung zwischen Anion und Rezeptor kommt es zur Ausbildung besonders starker Komplexe, sogar in konkurrierenden, protischen Lösemitteln, wie z.B. Wasser.^[44] Guanidiniumgruppen werden häufig von der Natur benutzt, um an anionische Spezies zu koordinieren. So verwendet z.B. das HIV-1 Tat Protein eine Guanidiniumeinheit, um an zwei sich in räumlicher Nähe befindende Phosphatgruppen zu koordinieren. Auf diese Weise erkennt das Protein Ausbuchtungen und Schlingen der RNA.^[82]

Die Gruppe von *Anslyn* hat bereits mehrere Arten von tris-Guanidinium Rezeptoren vorgestellt. Repräsentativ sei der Wirt **49** erwähnt (Abbildung 24), der drei Guanidiniumeinheiten besitzt und damit komplementär zu Gästen ist, die drei Carboxylatgruppen beinhalten.^[83]

Abbildung 24: Tris-Guanidinium Rezeptor **49** nach *Anslyn*.



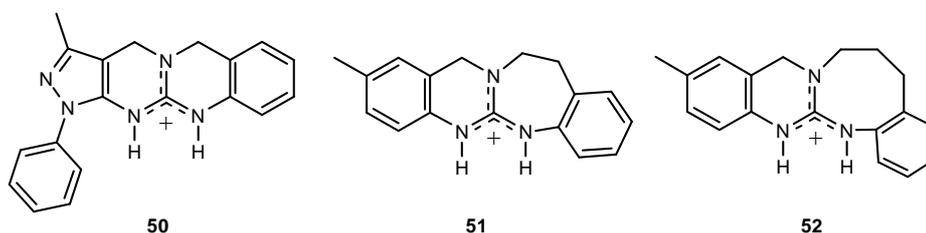
Die Ergebnisse der von *Anslyn* und Mitarbeitern durchgeführten ¹H-NMR-Titrations in D₂O belegen, dass Gäste mit drei Carboxylaten, wie z.B. das Citrat anion, deutlich stärker gebunden werden, als Gäste die weniger Carboxylatgruppen, wie z.B. Acetat, besitzen (Tabelle 7).

Tabelle 7: Komplexbildungskonstanten ($K[M^{-1}]$) für Rezeptor **49** mit verschiedenen anionischen Gästen in D_2O .

Anion	K
Citrat	6.9×10^3
Tricarballat	7.3×10^3
Succinat	210
Glutarat	220
Acetat	< 10
ATP ⁴⁻	1.2×10^3
3'-Up	210
Cyclo-2,3-Up	2.4×10^3

Die Guanidinium enthaltenden Rezeptoren **50–52** (Abbildung 25) wurden von der Gruppe um *Bachas* hergestellt und in PVC-Membranen integriert, um Ionen-sensitive Elektroden herzustellen. Die den Rezeptor **51** enthaltende Elektrode zeigte dabei eine Selektivität für Salicylat. Diese Selektivität konnte zusätzlich durch ¹H-NMR-Titrations in $DMSO-d_6$ bestätigt werden, bei denen Rezeptor **51** mit Salicylat einen starken 1:1 Komplex bildete.^[84-86]

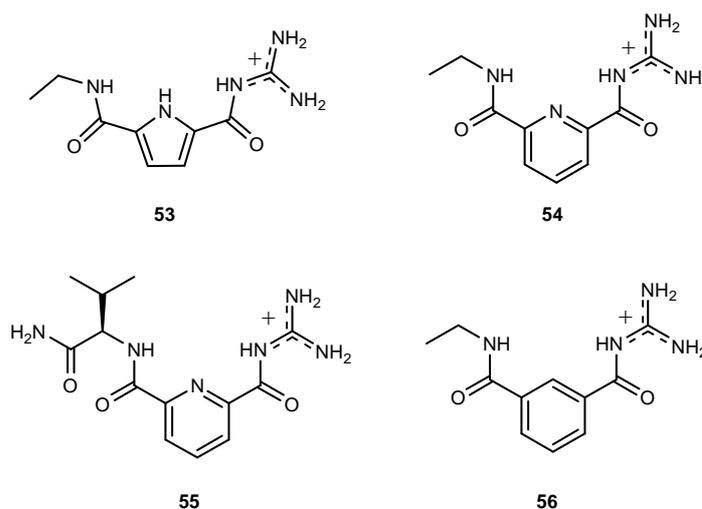
Abbildung 25: Rezeptoren nach *Bachas*.



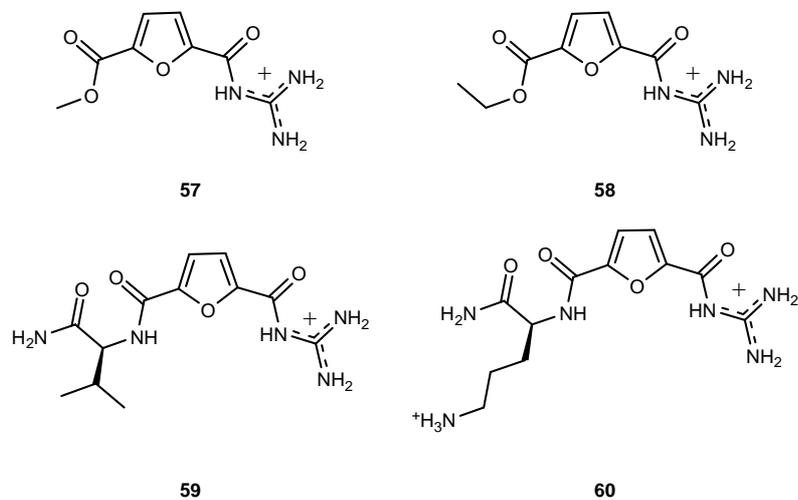
Sehr effektive Carboxylat-Rezeptoren, die aus Guanidiniocarbonylpyrrolen (z.B. **53**, Abbildung 26) bestehen, wurden über die letzten Jahre hinweg von *Schmuck* weiterentwickelt.^[87]

Inzwischen wurden die Bindungseigenschaften dieser Rezeptoren mit denen von Guanidiniocarbonylpyridinen **54** und **55** sowie dem Guanidiniocarbonylbenzol **56** verglichen (Abbildung 26).^[88] Dabei stellte sich heraus, dass die Pyridin enthaltenden Rezeptoren deutlich schwächere Komplexe mit Aminosäure-Carboxylaten bilden, als die Pyrrol- oder Benzol-Analoga. Dies wurde von *Schmuck* auf eine Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridins und dem jeweiligen Gastanion zurückgeführt. So wurde für die Komplexierung von Ac-L-Phe-O⁻ in einem Wasser/DMSO-*d*₆-Gemisch durch das Pyrrol **53** eine Bildungskonstante von $1.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bestimmt, für das Pyridin **54** dagegen nur 230 M^{-1} .

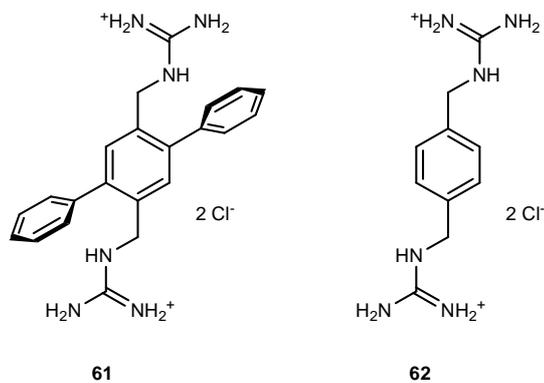
Abbildung 26: Guanidiniocarbonylpyrrole,-pyridine und -benzole nach *Schmuck*.



Diese Arbeiten weiterführend wurden von *Schmuck* und *Machon* die 2-(Guanidiniocarbonyl)furane **57–60** synthetisiert (Abbildung 27). Sie untersuchten deren Anionenbindungseigenschaften mittels UV-Vis-Spektroskopie in einem Wasser/DMSO-Gemisch. Aufgrund der hohen Acidität dieser Furane ($\text{p}K_a \approx 5$) können die Rezeptoren **57–60** nur schwach basische Anionen wie Hydrogensulfat binden. Da die Komplexierung nur in einem sauren Milieu mit einem pH-Wert kleiner 5 stattfinden kann, sind diese Rezeptoren nicht in der Lage basische Anionen wie Carboxylate zu binden.^[89]

Abbildung 27: 2-(Guanidiniocarbonyl)furane nach *Schmuck*.

Die Arbeitsgruppe um *Hof* synthetisierte zwei Rezeptoren **61** und **62** (Abbildung 28), um die Auswirkungen von π -Wechselwirkungen zwischen der Guanidiniumgruppe und einem Phenylring auf die Komplexbildung mit Carboxylaten zu untersuchen.^[90]

Abbildung 28: Guanidiniumrezeptoren nach *Hof*.

Die Komplexbildungskonstanten wurden in MeOD/D₂O-Gemischen bestimmt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Komplexbildungskonstanten ($K[M^{-1}]$) der Wirte **61** und **62** mit Dicarboxylaten als Tetrabutylammoniumsalze in MeOD/D₂O.

Gast	Wirt	K (10% D ₂ O)	K (50% D ₂ O)
Glutarat	61	2.7×10^3	390
	62	570	<20
Cbz-Glutamat	61	2.8×10^3	210
	62	1.7×10^3	140
Glutamat	61	150	<20
	62	170	<20

Die Untersuchungen zeigen, dass das Terphenyl-Derivat **61**, bei dem die Guanidiniumgruppen mit den Phenylringen der Terphenyl-Plattform wechselwirken können, die stärkeren Komplexe mit den untersuchten Dicarboxylaten bildet. Dies wurde von *Hof* durch die Abschirmung der Salzbrücke zwischen Wirt und Gast durch die Phenylringe erklärt. Diese Abschirmung verhindert, dass die Bindung von Wirt zu Gast durch Lösemittelmoleküle aufgebrochen werden kann.^[90]

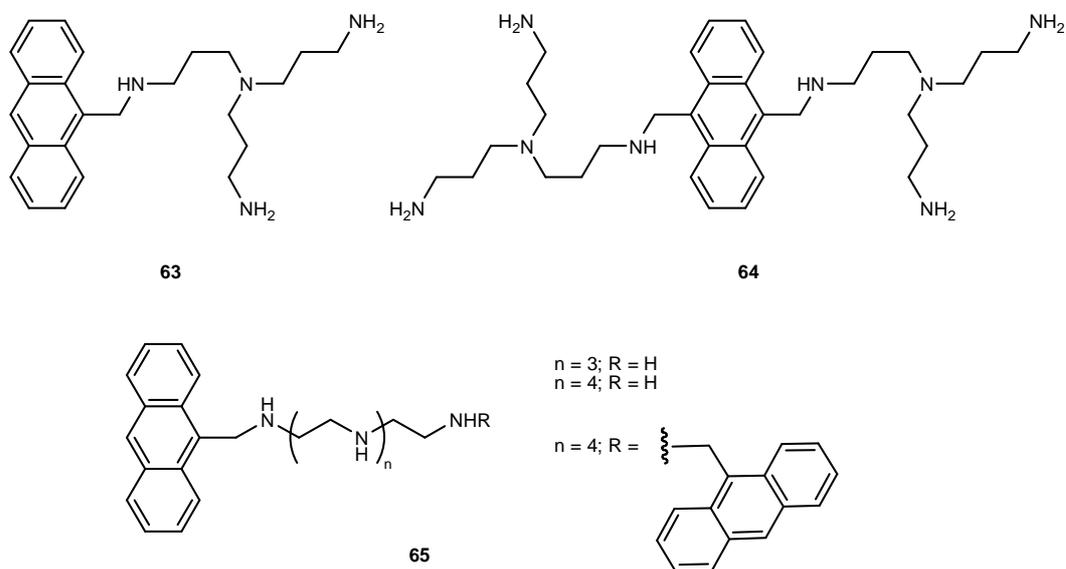
1.1.5. Rezeptoren auf Ammonium–Basis

Die Verwendung von Ammoniumgruppen zur Erkennung und Komplexierung von Anionen geht schon auf frühe Arbeiten von *Lehn* zurück, der die Anionenbindungseigenschaften von Polyammonium–Makrozyklen untersuchte.^[91]

Ammoniumgruppen binden Anionen sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen, als auch über elektrostatische Wechselwirkungen. Da bei pH 7 viele Makrozyklen protoniert vorliegen, z.B. in einer Polyammonium–Form, können mit diesen schon unter neutralen Bedingungen effektiv Anionen gebunden werden. Eine Ausnahme stellen dabei die von *Schmidtchen* untersuchten Polyammonium–Systeme dar, denen die Wechselwirkungen der Wasserstoffbrückenbindungen fehlen.^[92]

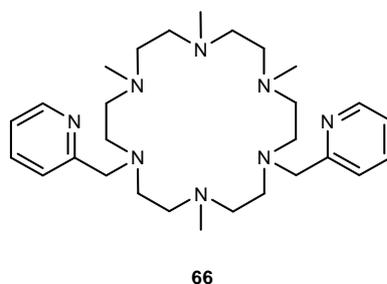
Ein früher Versuch Rezeptoren mit Fluoreszenzeigenschaften darzustellen wurde von *Czarnik* unternommen. Die von ihm synthetisierten Anthrylpolyamine **63** und **64** (Abbildung 29) wurden auf ihre Bindungseigenschaften zu Oxo–Anionen wie Carboxylaten, Phosphaten und Sulfaten hin untersucht.^[93] Eine Reihe linearer Amine **65** (Abbildung 29), die sich in der Kettenlänge und der Anzahl der endständigen Anthracenreste unterschieden, wurden auf ihre Bindungseigenschaften gegenüber ATP, ADP und AMP überprüft, wobei ATP deutlich stärker gebunden wurde.^[94]

Abbildung 29: Polyammonium-Fluoreszenz-Rezeptoren **63–65**.



Der Makrozyklus **66** (Abbildung 30) wurde von *Benichi, Bianchi, Paolletti* und Mitarbeitern auf seine Eigenschaften als Ligand für Anionen und Kationen hin untersucht.^[95]

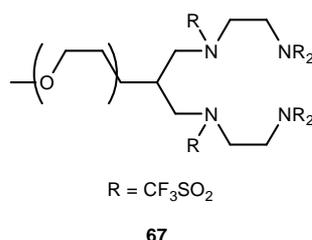
Abbildung 30: Hexaazamakrozyklus **66**.



In seiner protonierten Form erwies sich **66** als effektiver Rezeptor für ATP und ADP.

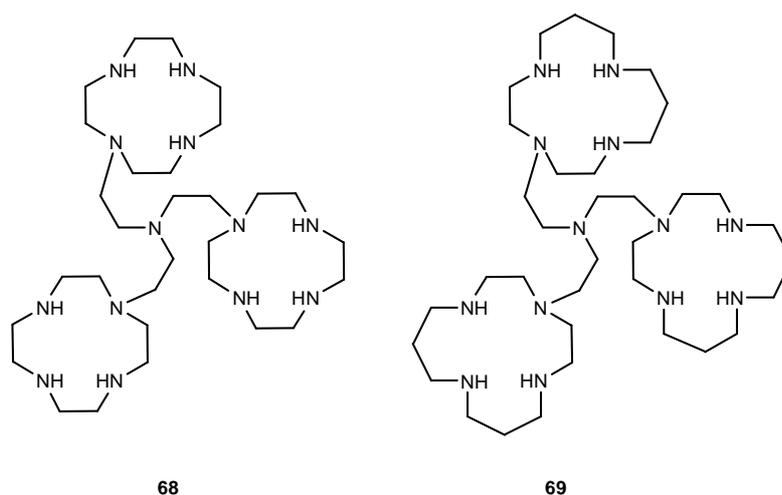
Einen Rezeptor **67** (Abbildung 31), der Chlorid in Benzol komplexieren kann, stellten *Lee et al.* dar, um Neutralrot- und Nilblau-chlorid in Benzol löslich zu machen.^[96]

Abbildung 31: Rezeptor **67** nach *Lee*.



Die Gruppe um *Bencini* stellte zwei tren-basierte Systeme **68** und **69** vor (Abbildung 32). Die genaue Untersuchung ihrer Bindungseigenschaften gegenüber Benzol-tricarboxylat-Isomeren, bei denen der Protonierungsgrad der Rezeptoren ebenfalls variiert wurde, zeigte deutlich, dass beide Rezeptoren unabhängig vom Protonierungsgrad selektiv das symmetrische 1,3,5-Benzol-tricarboxylat binden.^[97]

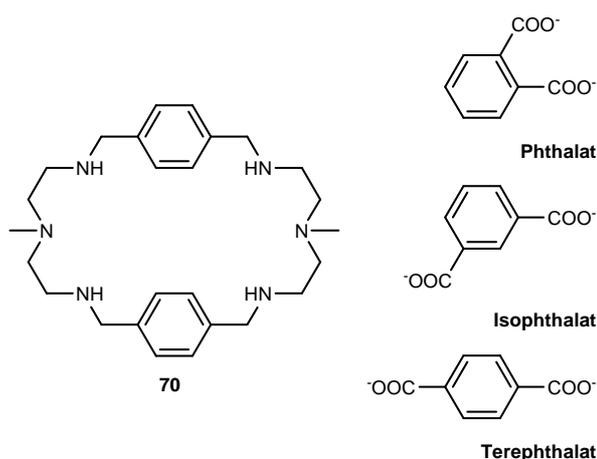
Abbildung 32: Tren-basierte Rezeptoren **68** und **69** nach *Bencini*.



Die vollständig protonierte Form des Cyclophans **70** wurde auf ihre Bindungseigenschaften gegenüber aliphatischen und aromatischen Carboxylaten, die sich in Größe, Form, Starrheit und elektronischen Eigenschaften unterschieden, getestet (Abbildung 33). Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten wurde potentiometrisch oder mittels ¹H-NMR-

Untersuchungen durchgeführt. Die Bindung von Phthalat, Terephthalat und Isophthalat wurde zusätzlich theoretisch untersucht. Sowohl die theoretischen, als auch die experimentellen Studien zeigten, dass der Rezeptor **70** die stärksten Komplexe mit dem Terephthalat–Anion bildet.

Abbildung 33: Rezeptor **70** und Anionen.

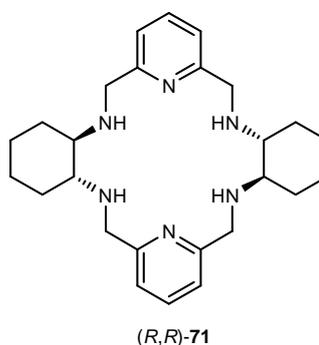


Der Grund dafür ist die Form des Anions. Das lineare Terephthalat wird innerhalb, seine Isomere ausserhalb, der Kavität des Rezeptors gebunden.^[98]

Auch enantioselektive Erkennung ist mit Ammonium–basierten Rezeptoren möglich. Dies zeigten *Alfonso, Gotor* und Mitarbeiter bei der Untersuchung des Rezeptors (*R,R*)–**71** in wässriger Lösung mit dem Malat–Dianion als Gast (Abbildung 34). Die Ergebnisse zeigten, dass der Rezeptor deutlich stärkere Komplexe mit dem (*S*)–Malat bildete, als mit dem (*R*)–Enantiomer. Diese Selektivität blieb über den gesamten pH–Bereich, der getestet wurde, bestehen.

Bei basischen Bedingungen war die Selektivität hoch ($\text{pH} = 10$, $K_S/K_R = 11.5$), bei sauren Bedingungen etwas niedriger ($\text{pH} = 2$, $K_S/K_R = 3.89$). Bei neutralen Bedingungen ist die Selektivität noch sehr gut ($\text{pH} = 6.5$, $K_S/K_R = 6.76$). Das bedeutet, dass mit dem Rezeptor **71** die enantioselektive Erkennung des Malat-Dianions unter physiologischen Bedingungen möglich ist.^[99]

Abbildung 34: Enantioselektiver Rezeptor **71** nach Alfonso und Gotor.

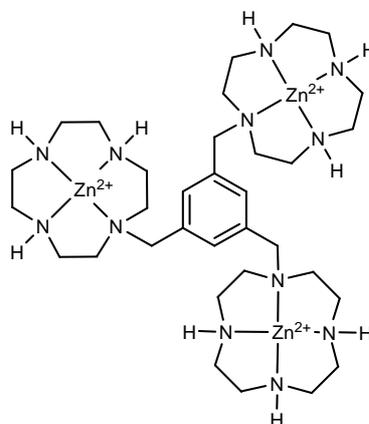


1.1.6. Rezeptoren mit Metallionen als Anionenbindungsstellen

Es gibt eine Vielzahl von Anionenrezeptoren, die Metallionen beinhalten. Die Metallionen können in den Rezeptoren die verschiedensten Rollen spielen. Sie können sowohl Bindungsstelle für Anionen sein, als auch als signalgebende Gruppe eingesetzt werden, die selbst nicht in die Anionenkomplexierung eingebunden ist. Des Weiteren können Anionenbindungsstellen durch Metalle aktiviert werden, z.B. durch Entzug von Elektronendichte aus einem π -System. Hier sollen nur Beispiele für metallhaltige Anionenrezeptoren genannt werden, bei denen das Metallion als Bindungsstelle für Anionen eingesetzt wird.^[44]

Kimura und Mitarbeiter untersuchten einen tris-Zn(II)-1,4,7,10-tetraazacyclodecan Komplex **72** als Rezeptor für Phosphationen (Abbildung 35). An die Zink-Zentren sind Wassermoleküle koordiniert, deren starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Metallzentren bei einem $\text{pH} > 9$ aufgebrochen werden. *Kimura* bestimmte für verschiedene Phosphate Komplexbildungskonstanten. Es ergaben sich in wässriger Lösung folgende Werte von $6.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für 4-Nitrophenylphosphat, $4.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ für Phenylphosphat, $1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ für α -D-Glucose-1-phosphat und $7.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ für Phenylphosphonat.^[100]

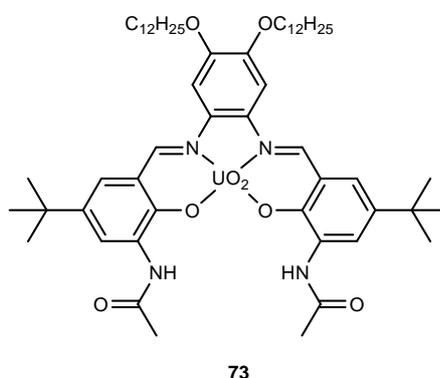
Abbildung 35: Tris-Zn(II)-1,4,7,10-tetraazacyclodecan Komplex nach *Kimura*.



72

Pionierarbeit für die Verwendung von Anionenrezeptoren in der Analytischen Chemie wurde von *D. N. Reinhoudt* geleistet, dem es gelang Anionenrezeptoren in chemisch modifizierte Feld-Effekt-Transistoren (CHEMFETs) einzubauen. Für diesen Zweck fügten *Reinhoudt* und Mitarbeiter einen Uranylsalophen-bis-amid Komplex **73** (Abbildung 36) in einen CHEMFET ein.

Abbildung 36: Uranylsalophen-bis-amid Komplex **73** nach *Reinhoudt*.

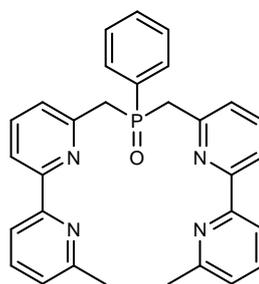


Die Wasserstoffbrückenbindungen die von den Amidgruppen und dem Lewis sauren Uranion ausgebildet werden, stabilisieren die Komplexe von **73** mit Anionen. Mit dem **73** beinhaltenden CHEMFET gelang der selektive Nachweis von Fluorid in Gegenwart eines 150-fachen Überschusses von Thiocyanat. Dieselbe Arbeitsgruppe konnte auch Dihydrogenphosphat-selektive Systeme herstellen.^[101-103]

Lumineszierende Lanthanoidkomplexe können als Sensoren für Anionen eingesetzt werden. Ein Beispiel dafür sind die von *Ziessel* und Mitarbeitern synthetisierten Eu^{3+} und Tb^{3+} Komplexe mit dem Bis-bipyridinphenylphosphinoxid Liganden **74** (Abbildung 37).

Die Zugabe von verschiedenen Anionen (Nitrat, Chlorid, Fluorid, Acetat) als Tetrabutylammoniumsalze zu einer Lösung der Komplexe in Acetonitril, hat eine Verdrängung von Lösemittelmolekülen aus der Koordinationssphäre der Kationen zur Folge, wodurch sich die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe deutlich ändern. Bei der Zugabe des Nitratansions stieg die Lumineszenzintensität beachtlich.^[104]

Abbildung 37: Bis-bipyridinphenylphosphinoxid Ligand **74** nach Ziesel.

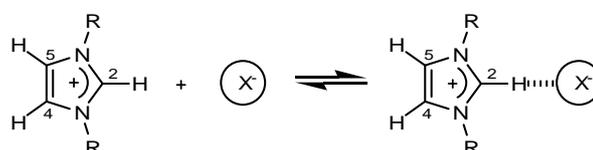


74

1.1.7. Rezeptoren auf Imidazolium–Basis

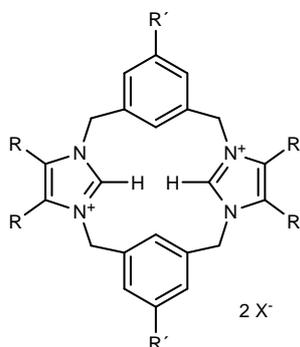
Neutrale Rezeptoren, die Amide, Pyrrole oder Harnstoffe als Bindungsmotiv besitzen, binden Anionen über N–H...Anion Wasserstoffbrückenbindungen. Kationische Ammonium– oder Guanidiniumionen binden Anionen über N⁺–H...Wasserstoffbrückenbindungen oder über elektrostatische Wechselwirkungen.^[105] Eine andere positiv geladene Bindungseinheit für Anionen ist das Imidazoliumion. Dieses bindet Anionen nicht nur durch elektrostatische Wechselwirkungen, sondern auch über Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ C⁺–H...Anion. Diese Bindungen werden zwischen dem Wasserstoffatom am elektronenarmen C²–Kohlenstoff des Imidazoliumions und dem Anion ausgebildet. Durch diese „Richtung“ der elektrostatischen Wechselwirkung durch eine Wasserstoffbrückenbindung können sehr stabile Wirt–Gast–Komplexe erzeugt werden (Schema 2).^[106]

Schema 2: Die gerichtete C⁺–H...X⁻ Bindung der Imidazolium–Gruppe.



Pionierarbeit auf dem Gebiet der Anionenerkennung mittels Imidazoliumsalzen leistete *Alcalde* mit seiner Arbeitsgruppe, durch die Synthese von [1₄]Imidazoliophanen **75–77** (Abbildung 38). Obgleich keine Komplexbildungskonstanten bestimmt wurden, konnte bei der Zugabe von Anionen zu dem Rezeptor **77** × 2 PF₆⁻ eine deutliche Änderung der chemischen Verschiebung der beiden Imidazoliumprotonen beobachtet werden. Die größte Änderung der chemischen Verschiebung betrug 302 Hz und folgte der Reihe H₂PO₄⁻ > F⁻ > AcO⁻ > CN⁻ > Cl⁻.^{[107],[108]}

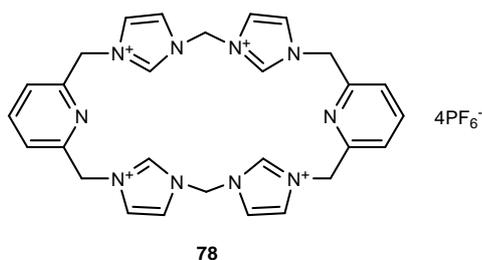
Abbildung 38: [1₄]Imidazoliophane nach *Alcalde*.



- 75** R = H, R' = H, X = Cl⁻, Br⁻, PF₆⁻
76 R = H, R' = *t*-Bu, X = Cl⁻, Br⁻, PF₆⁻
77 R = *n*-Bu, R' = *t*-Bu, X = Cl⁻, Br⁻, PF₆⁻

Von *Hwang, Kim* und Mitarbeitern wurde ein Calix[4]imidazolium[2]pyridin hergestellt, und dessen Anionenbindungseigenschaften untersucht. Der Rezeptor **78** (Abbildung 39) besitzt vier positiv geladene Imidazoliumgruppen und bildet mit Fluorid 1:1 Komplexe, mit Chlorid, Bromid, Acetat und Hydrogensulfat 1:2 Komplexe (Anion : Rezeptor).

Abbildung 39: Rezeptor **78** von *Hwang* und *Kim*.



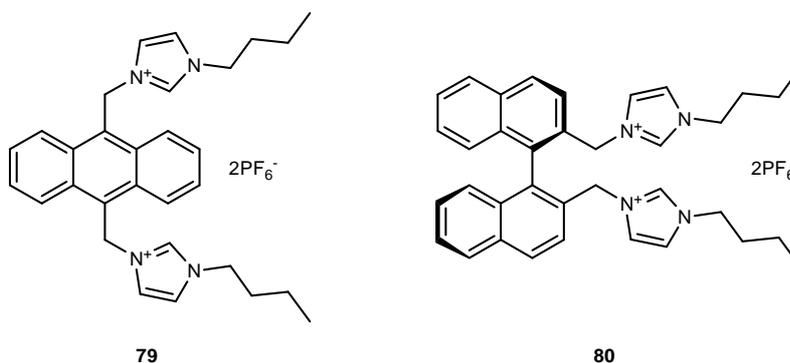
Es wurden NMR–Titrationsexperimente in DMSO- d_6 durchgeführt, wobei die Anionen als Tetrabutylammoniumsalze eingesetzt wurden. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, bindet der Rezeptor **78** das Fluoridion am stärksten.^[109]

Tabelle 9: Komplexbildungskonstanten ($K[M^{-1}]$) von **78** mit Anionen in DMSO- d_6 .

Anion	K_1	K_2
F ⁻	2.9×10^4	–
Cl ⁻	2.3×10^3	2.8×10^3
Br ⁻	100	1.1×10^4
I ⁻	130	3.3×10^3
AcO ⁻	5.0×10^3	1.9×10^3
HSO ₄ ⁻	40	1.1×10^3

Auf ihren früheren Arbeiten^{[110],[111]} aufbauend stellten *Kim*, *Yoon* und Mitarbeiter zwei neue Fluoreszenz–Sensoren dar. Diese Rezeptoren **79** und **80** (Abbildung 40) basieren auf einem Anthracen– und Binaphthyl–Grundkörper, an den jeweils zwei Imidazoliumeinheiten angebunden sind.

Abbildung 40: Rezeptoren **79** und **80** nach *Kim* und *Yoon*.



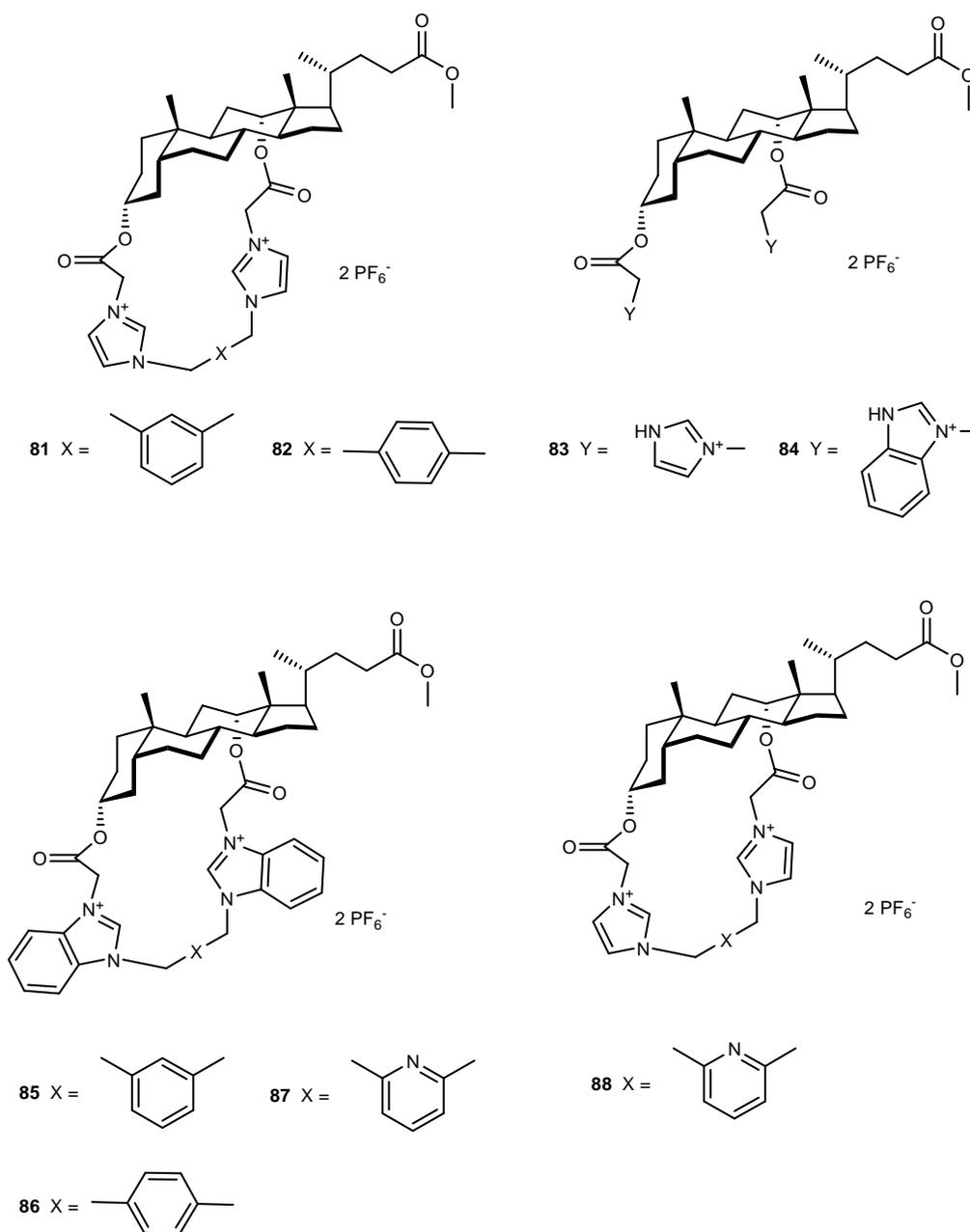
Nach theoretischen Berechnungen sollten diese selektiv Pyrophosphat und Phosphat gegenüber den Halogenidionen binden. Bindungsstudien wurden sowohl über $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen als auch über Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Dabei ergaben sich für Hydrogendiphosphat und Dihydrogenphosphat die in Tabelle 10 dargestellten Werte.^[112]

Tabelle 10: Komplexbildungskonstanten ($K[\text{M}^{-1}]$) von **79** und **80** mit Hydrogendiphosphat und Dihydrogenphosphat in CH_3CN .

Rezeptor	$K(\text{HP}_2\text{O}_7^{3-})$	$K(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$
79	3.58×10^6	6.31×10^5
80	6.76×10^6	4.21×10^5

Pandey stellte mit seiner Arbeitsgruppe die Anionenrezeptoren **81–88** dar (Abbildung 41), die ein Gallensäure „Rückgrat“ besitzen.

Abbildung 41: Rezeptoren nach Pandey.



Es wurde der Einfluß des Spacers X auf die Anionenbindungseigenschaften der Rezeptoren in CDCl_3 untersucht. Als erstes wurde deutlich, dass die cyclischen Rezeptoren den acyclischen überlegen sind. Des Weiteren erwiesen sich die Benzimidazolium-Rezeptoren **85** und **86** als bindungsstärker gegenüber Chlorid und Fluorid, als es die Imidazolium-Analoga waren. In Bezug auf die Selektivität unterscheiden sich die Rezeptoren jedoch nicht, was darauf zurückzuführen ist, dass die Größe der Kavität der Rezeptoren

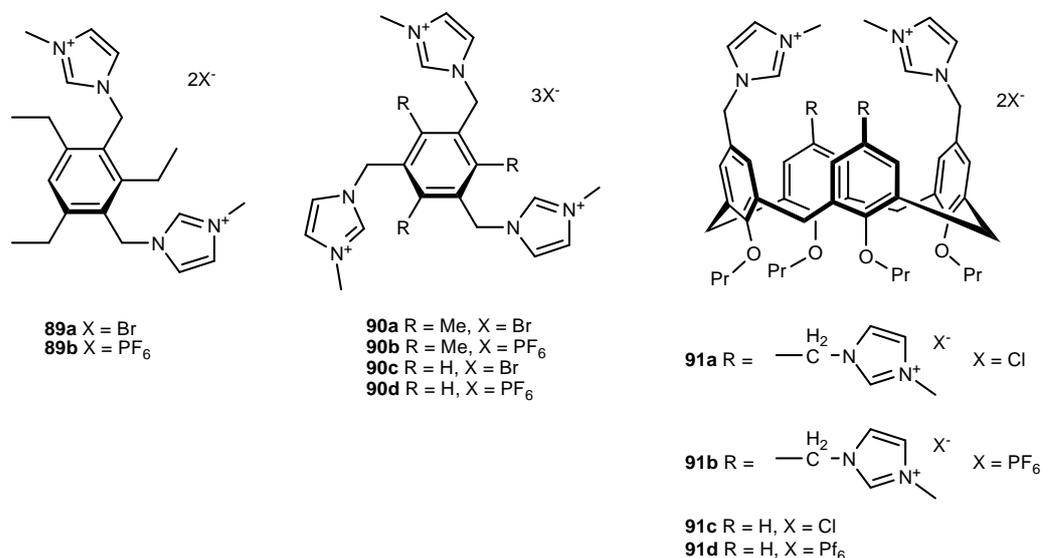
unabhängig von der Erkennungseinheit gleich groß bleibt. Die beiden Pyridyl-Derivate **87** und **88** zeigen beide eine vergleichsweise geringe Affinität zu Anionen. Dies könnte am freien Elektronenpaar des Pyridyls liegen, das in die Kavität zeigt und somit die effektive Bindung von Anionen behindert. Beide Rezeptoren zeigen jedoch eine hohe Selektivität für Chlorid (Tabelle 11).^{[113],[114]}

Tabelle 11: Bindungskonstanten ($K[M^{-1}]$) für 1:1 Komplexe von **85–88** mit verschiedenen Anionen in $CDCl_3$.

Anion	K (85)	K (86)	K (87)	K (88)
F ⁻	3.5×10^3	2.1×10^3	400	30
Cl ⁻	2.6×10^3	2.1×10^4	1.4×10^3	250
Br ⁻	2.2×10^3	1.3×10^4	450	130
I ⁻	400	850	140	120
AcO ⁻	800	1.5×10^3	660	140
HSO ₄ ⁻	140	80	240	300

Eine effektive Art Anionenrezeptoren zu synthetisieren ist die Kombination einer „Plattform“ und Erkennungseinheiten, die an die „Plattform“ „angehängt“ werden. Auf diese Weise stellten *Schatz* und Mitarbeiter eine Reihe von Anionenrezeptoren dar, die entweder Benzol (**89a,b** und **90a–d**) oder Calix[4]arene (**91a–d**) als Plattform besitzen (Abbildung 42). Diese Verbindungen erwiesen sich als effiziente Wirte für kleine anorganische Anionen.

Abbildung 42: Supramolekulare Imidazoliumsalz Rezeptoren nach Schatz und Mitarbeitern.



Bei den durchgeführten NMR-Titrationsexperimenten zeigte sich, dass die Rezeptoren **89b** und **91d** Selektivität für das Dihydrogenphosphation aufwiesen, die anderen Rezeptoren waren jedoch wenig selektiv bei der Bindung von Anionen (Tabelle 12).^[115]

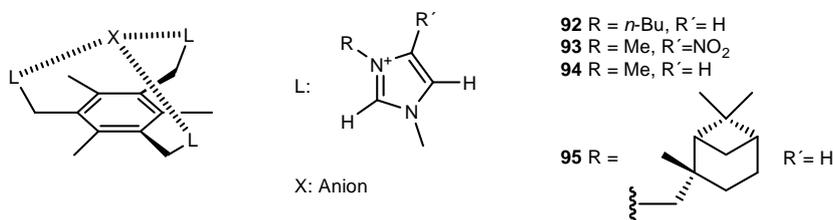
Tabelle 12: Komplexbildungskonstanten ($K[M^{-1}]$) der PF₆⁻-Rezeptorsalze **89b**, **90b**, **90d**, **91b** und **91d** in DMSO-*d*₆.

Wirt	$K(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	$K(\text{HSO}_4^-)$	$K(\text{Cl}^-)$	$K(\text{Br}^-)$
89b	1.5×10^3	<10	740	<10
90b	2.1×10^3	1.1×10^3	1.1×10^3	180
90d	2.0×10^3	1.2×10^3	1.0×10^3	760
91b	1.9×10^3	1.1×10^3	950	850
91d	2.0×10^3	200	900	200

Schon 1999 wurden von *Sato et al.* ein Benzol-basierter tripodaler Rezeptor **92** vorgestellt (Abbildung 43). Dieser trug drei Imidazoliumeinheiten und zeigt eine selektive Bindung von Chlorid gegenüber Bromid und Iodid in Acetonitril.^[116]

Weitere Untersuchungen von *Kim* und Mitarbeitern an diesem System zeigten, dass der Rezeptor Anionen durch eine starke $(\text{C-H})^+\cdots\text{X}^-$ ionische Wasserstoffbrückenbindung, die zwischen dem elektronenarmen $\text{C}^2\text{-H}$ des Imidazoliumions und dem Gastanion ausgebildet wird, komplexiert. Außerdem zeigte *Kim*, dass dieser Rezeptor Fluorid selektiv gegenüber den anderen Halogenidionen bindet. Um die Anionenbindungseigenschaften zu verbessern synthetisierten *Kim et al.* den tripodalen Nitroimidazolium Rezeptor **93**, der Chlorid selektiv und sehr stark bindet. In einem Lösemittelgemisch aus Acetonitril- d_3 und DMSO- d_6 (9:1) wurde die Komplexbildungskonstante von **93** mit Chlorid auf $1.1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Der analoge Rezeptor ohne Nitrosubstituent **94** (Abbildung 43) komplexierte unter den gleichen Bedingungen Chlorid mit einer deutlich kleineren Bindungskonstante von $7.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$.^[106]

Abbildung 43: Tripodale Benzol basierte Rezeptoren.

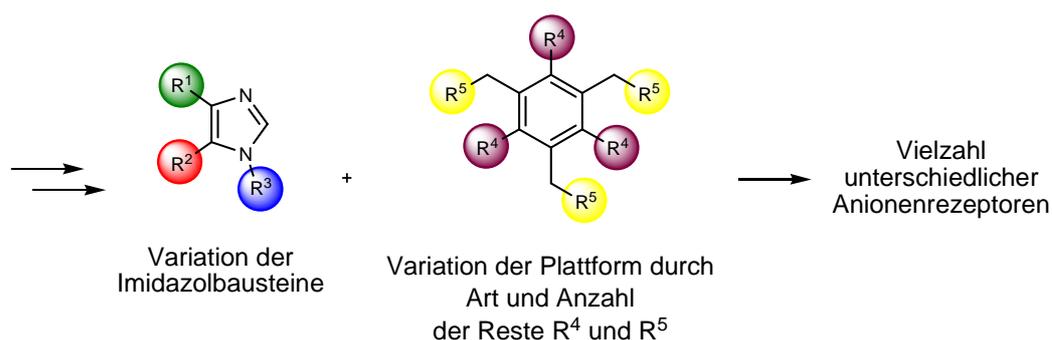


Ein homochiraler Rezeptor **95** wurde von *Howarth et al.* vorgestellt (Abbildung 43). NMR-Titrationsexperimente zeigten, dass dieser Rezeptor in der Lage ist, zwischen Natrium-*(R)*-2-Aminopropionat und Natrium-*(S)*-2-Aminopropionat zu unterscheiden, da der Rezeptor nur mit dem *(R)*-Enantiomer einen Komplex bildet.^[117]

2. Konzeption der Arbeit

Die Forschung auf dem Gebiet der Anionenerkennung ist in den letzten Jahren schnell vorangeschritten, wie es die in Kapitel 1 vorgestellten Beispiele verdeutlichen. Auch auf dem Gebiet der Anionenrezeptoren, die Imidazoliumsalze als Erkennungseinheiten verwenden, sind große Fortschritte gemacht worden.^[118] Aufgrund der enormen Vielfalt von anionischen Spezies besteht weiterhin Forschungsbedarf auf dem breiten Gebiet ihrer Erkennung und Komplexbildung. Ziel dieser Arbeit war die Erweiterung und Verfeinerung des literaturbekannten Synthesewegs von Anionenrezeptoren auf Imidazoliumsalzbasis, durch Alkylierung von Imidazolen. Hierfür sollte zunächst ein Weg gefunden werden, der eine vielfältige Derivatisierung von Imidazolen zulässt, um den unterschiedlichsten Anforderungen der verschiedensten Anionen gerecht zu werden. Anschließend sollten diese nach einem „Baukastenprinzip“ mit verschiedenen Plattformen umgesetzt werden, um „maßgeschneiderte“ Anionenrezeptoren herzustellen (Abbildung 44).

Abbildung 44: Konzept des angestrebten „Rezeptor-Baukastens“.



Auf die Darstellung der unterschiedlichen Rezeptormoleküle sollte ihre Charakterisierung hinsichtlich Anionenkomplexbildung folgen. Für die Bestimmung der entsprechenden Komplexbildungskonstanten sollten ¹H-NMR-Titrationsexperimente durchgeführt werden, da hier neben quantitativen Daten zur Komplexbildung auch strukturelle Informationen

über den Aufbau des Wirt–Gast–Komplexes zugänglich sind. Wie schon in Kapitel 1 gezeigt wurde, wird meist das Komplexierungsverhalten von Wirtmolekülen gegenüber kleinen anorganischen Anionen untersucht. Im Gegensatz dazu soll in dieser Arbeit das Bindungsvermögen der hergestellten Rezeptoren gegenüber – auch chiralen – Carboxylaten, vornehmlich Benzoaten, überprüft werden.

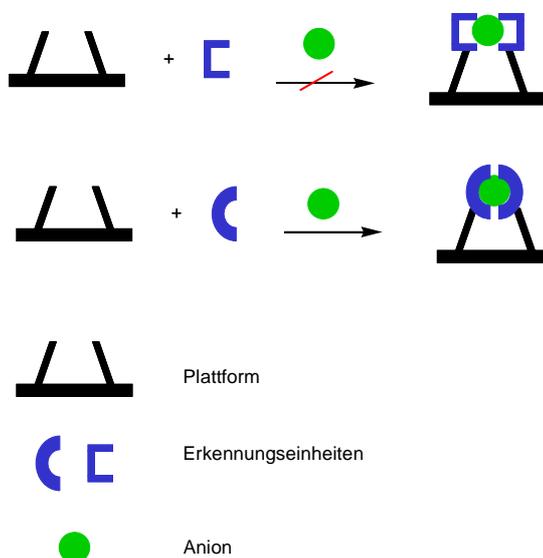
Die so gewonnenen Daten sollten Auskunft darüber geben, wie Selektivität und gleichzeitig Bindungsstärke von Anionenrezeptoren geändert und ggf. optimiert werden können.

3. Eigene Ergebnisse

3.1. Synthese Imidazolium–substituierter Anionenrezeptoren

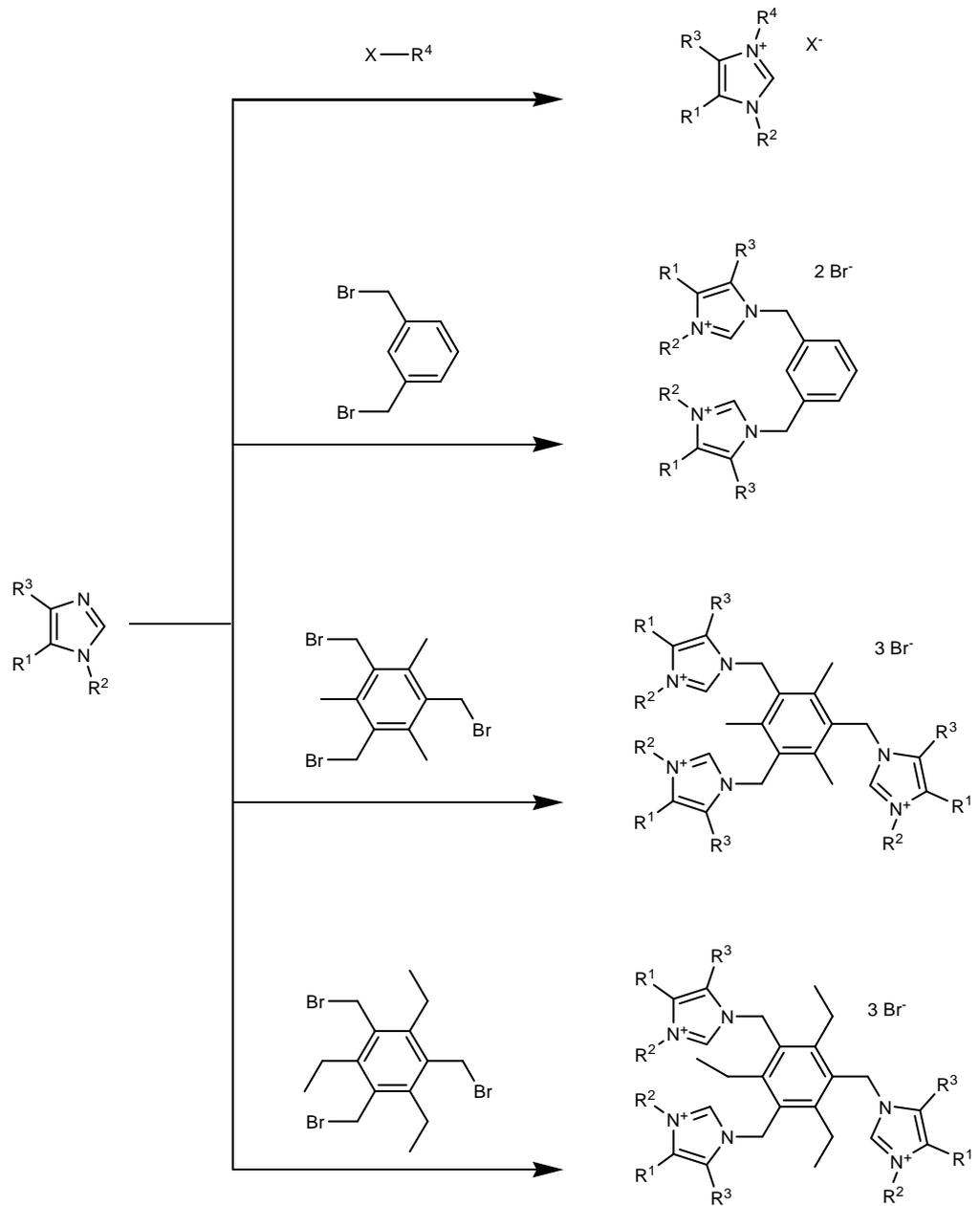
Bei der Komplexierung von Anionen durch künstliche Wirtmoleküle ist es entscheidend, dass der Rezeptor entsprechend den Anforderungen des zu komplexierenden Gastes (Größe, Geometrie,...) synthetisiert wird. Demzufolge wurden für die verschiedensten Anionen ganz individuelle Rezeptorsysteme auf unterschiedlichsten Synthesewegen entwickelt. Besser als diese individuelle Darstellung von Wirtmolekülen wäre die Herstellung von verschiedenen Anionenrezeptoren, indem nur ein Syntheseweg beschriftet wird, aber der Rezeptor dennoch den Anforderungen eines speziellen Anions entspricht. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit versucht eine Art „Baukastensystem“ für Anionenrezeptoren zu entwickeln. Bei diesem System sollten verschiedene Plattformen mit den unterschiedlichsten Imidazolen kombinierbar sein. Ein „passgenauer“ Rezeptor für ein bestimmtes Anion würde dann durch die einfache Kombination von vorgefertigten Bausteinen herstellbar sein (Schema 3).

Schema 3: Baukastensystem.



Die unterschiedlichsten Anforderungen von Anionen können dadurch berücksichtigt werden, dass die Erkennungseinheit, die aus einem Imidazol bzw. Imidazoliumion besteht, eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten ihrer Substituenten bietet. Für den „Baukasten“ wurden deshalb verschiedene Imidazole dargestellt, die dann mit Alkylierungsreagentien, die sowohl selbst hergestellt, als auch käuflich erworben wurden, zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen umgesetzt wurden (Schema 4). Im Gegensatz zu schon bekannten Rezeptorsystemen auf Imidazoliumbasis, die sich bis auf die Rezeptoren von *Kim* und *Duan* auf die Variation der Substituenten in 1- und 3-Position der Imidazole beschränken,^{[106],[119]} sollten in dieser Arbeit Imidazole dargestellt werden, die in 1-, 3-, 4- und 5-Position Substituenten tragen.

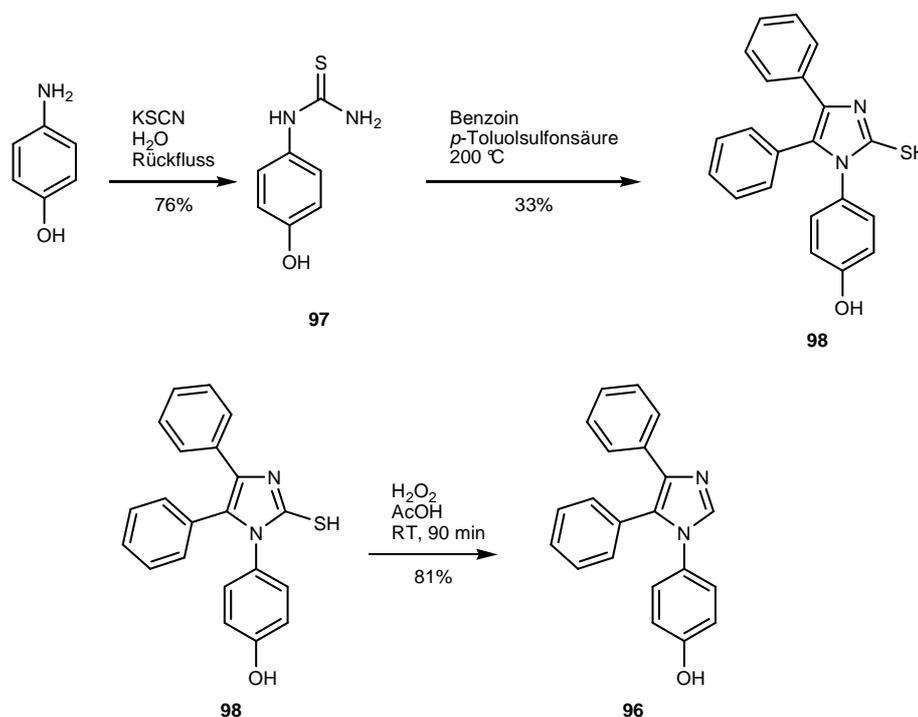
Schema 4: Modularer Aufbau von Imidazoliumsalzen.



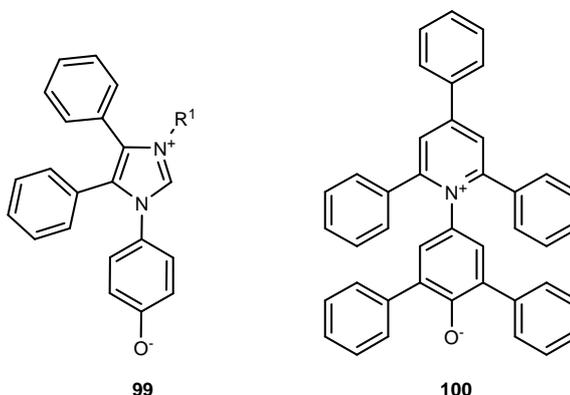
3.1.1. Synthese der Imidazole

Es wurden zwei Typen von Imidazolen dargestellt. Zum einen 1- und 5-substituierte Imidazole und zum anderen ein Imidazol, das an 1-, 4- und 5-Position einen aromatischen Rest trägt. Das Imidazol **96** wurde nach Literaturangaben synthetisiert.^{[120],[121]} Als Startmaterial diente 4-Hydroxyanilin, welches mit KSCN zum 1-(4-Hydroxyphenyl)thioharnstoff (**97**) umgesetzt wurde. Durch anschließende Reaktion mit Benzoin und darauffolgender Entschwefelung wurde das Imidazol **98** erhalten (Schema 5).

Schema 5: Synthese des 1-(4-Hydroxyphenyl)-4,5-di(phenyl)imidazol (**96**).



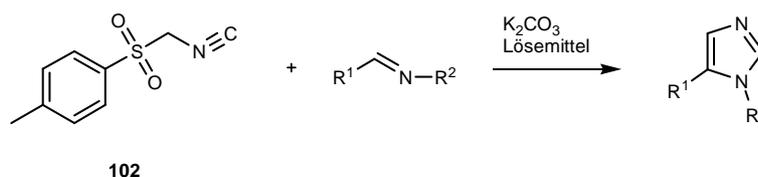
Dieses Imidazol wurde gewählt, weil durch den 4-Hydroxyphenylrest in 1-Position die Möglichkeit bestand, dass nach Alkylierung zum Imidazoliumsalz eine betainische Struktur **99** gebildet wird, vergleichbar dem *Reichhardt's Farbstoff* **100** (Abbildung 45).^[122]

Abbildung 45: Reichhardt's Farbstoff **100** und mögliche betainische Struktur **99** der Salze des Imidazols **96**.

Der *Reichhardt's Farbstoff* wird als Sonde für Lösemittelpolarität eingesetzt, da er seine Farbe mit der Polarität der Umgebung ändert. Sollte sich **99** ähnlich verhalten, so könnte durch die Änderung der Mikropolarität durch die Koordination eines Anions eine Farbveränderung auftreten. Um die Entstehung eines solchen Betains zu überprüfen wurde zunächst versucht das Imidazol **96** mit Methyljodid zu alkylieren, um eine möglichst einfache Modellsubstanz zu erhalten. Dieser Alkylierungsversuch in Dichlormethan bei Raumtemperatur schlug fehl, wahrscheinlich aufgrund der extrem geringen Löslichkeit des Imidazols **96**. Auch in den anderen für die Alkylierungsreaktionen verwendeten Lösemittel, wie Aceton und Chloroform, konnte das Imidazol **96** nicht merklich gelöst werden. Dies gelang nur in DMSO und DMF. Die Reaktionsführung in reinem DMF bei 157 °C über 3 d führte zu der völligen Zersetzung des eingesetzten Imidazols **96** und des 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzols (**101**). In einem Gemisch aus THF/DMF (3/1) wurde diese Reaktion wiederholt. Da zu hohe Temperatur zu Zersetzung der Edukte führte, wurde die Reaktion bei 60 °C über 4 d durchgeführt. In diesem Fall konnte, wie auch schon bei der Durchführung in Dichlormethan, das unumgesetzte Imidazol zurückgewonnen werden. Der Grund dafür, dass Imidazol **96** nicht alkyliert werden kann, könnte der Phenylrest an 4-Position des Imidazols sein, der durch sterische Abschirmung des Imidazolstickstoffs die Reaktion mit dem Alkylierungsreagens verhindert.

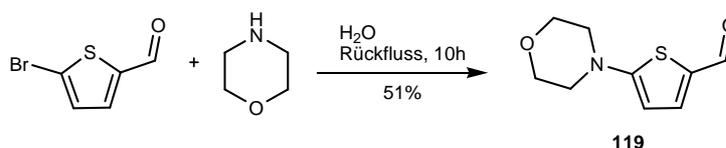
Dies war mit ein Grund, warum als zweite Methode zur Darstellung von Imidazolen die von *A. M. van Leusen* vorgestellte Umsetzung von *p*-Toluolsulfonylmethylisocyanid (**102**) (TosMIC) mit Iminen verwendet wurde (Schema 6).^[123] Diese Reaktion bietet einen sehr flexiblen Zugang zu Imidazolen, die in 1- und 5-Position substituiert sind. Dadurch sollten die auf diesem Weg dargestellten Imidazole nicht dieselben Probleme bei der Alkylierung aufweisen, wie das schon erwähnte Imidazol **96**. Des Weiteren passt diese Art der Imidazolsynthese aufgrund ihrer vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Substituenten nahezu perfekt zu dem „Baukastenprinzip“, das in dieser Arbeit entwickelt werden sollte.

Schema 6: Imidazolsynthese nach *A. M. van Leusen*.



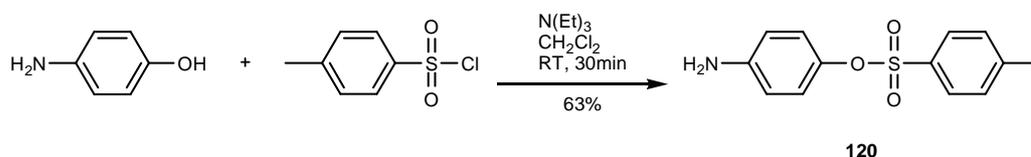
Die beiden Substituenten R^1 und R^2 der Imidazole sind durch die Wahl des Aldehyds und desamins, die in der Iminsynthese eingesetzt werden, breit variierbar. R^1 wird durch den Aldehyd und R^2 durch das eingesetzte Amin eingeführt. Für die Synthese der Imidazole **103–110** wurden zunächst Imine **111–118** durch Kondensation von Aldehyden mit Aminen in verschiedenen Lösemitteln hergestellt.^{[124],[125]} Der 5-Morpholinothiophen-2-carbaldehyd (**119**) wurde nach *Priem* aus 5-Brom-2-thiophencarbaldehyd und Morpholin dargestellt (Schema 7).^[126]

Schema 7: Synthese des 5-Morpholinothiophen-2-carbaldehyd (**119**).



Das 4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonat (**120**) wurde aus 4-Hydroxyanilin und Tosylchlorid hergestellt (Schema 8).^[127]

Schema 8: Synthese des 4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonats (**120**).



Die anderen eingesetzten Aldehyde und Amine wurden käuflich erworben. In Tabelle 13 sind die dargestellten Imine zusammengefasst.

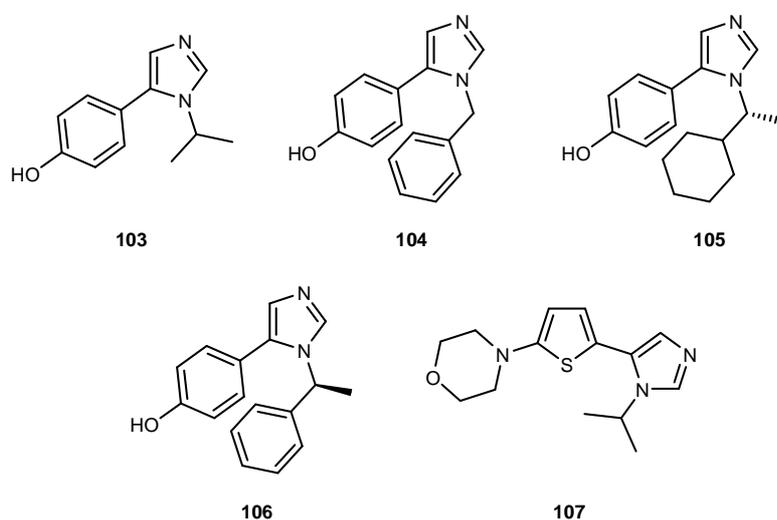
Tabelle 13: Ausbeuten der Synthese der Imine **111–118**.

Imin	R ¹	R ²	Lösemittel	Ausbeute	δ (¹³ C=N) [ppm]
111	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	EtOH	98%	161.86
112	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	CH ₂ Cl ₂	99%	160.98
113	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂	95%	161.03
114	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)-1-Ph-C ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂	71%	158.59
115	5-Morpholino-2-thienyl	<i>i</i> -Pr	CHCl ₃	99%	151.66
116	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₄ -4-OTs	MeOH	56%	159.85
117	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	AcOH	26%	162.20
118	5-Brom-2-thienyl	C ₆ H ₄ -4-OTs	MeOH	69%	152.39

Der Vergleich der ¹³C chemischen Verschiebung der Iminkohlenstoffatome zeigt, dass die chemische Verschiebung nur wenig von dem Substituenten abhängt, der durch das Amin in die Verbindung eingeführt wird. Wie zu erwarten war, sind die Substituenten, die aus den Aldehyden resultieren, ausschlaggebender. Hier zeigt sich, dass der Einsatz der Thiophencarbaldehyde eine chemische Verschiebung des Iminkohlenstoffatoms von ca. 152 ppm zur Folge hat. Bei der Verwendung

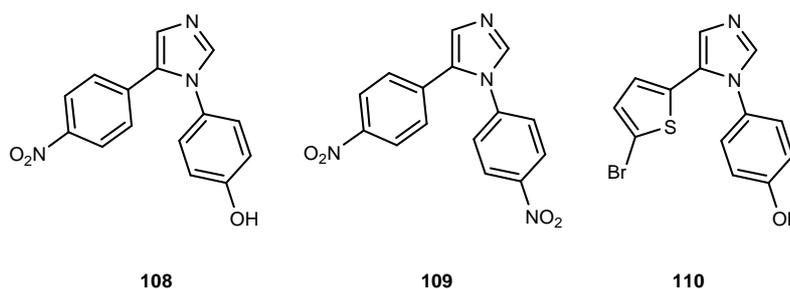
von Benzaldehydderivaten wird eine chemische Verschiebung des Iminkohlenstoffs von 160–162 ppm beobachtet. Die Substituenten der Aldehyde zeigen nur sehr geringe Auswirkungen auf die chemische Verschiebung des Iminkohlenstoffatoms, d.h. der elektronische Einfluß dieser Substituenten wird nur wenig über den Aromaten hinweg auf die Iminfunktion übertragen. Im Gegensatz dazu kann durch die Wahl des eingesetzten Aromaten die Iminfunktion beeinflusst werden. Dieser Einfluss des eingesetzten Aldehyds spiegelt sich in der Ausbeute der Imidazolsynthesen wieder. Für die Synthese der Imidazole wurden die Imine mit K_2CO_3 und TosMIC, welches zuvor entsprechend gängiger Literaturvorschriften dargestellt wurde,^{[123],[128]} unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, umgesetzt. Durch die Reaktionsführung in siedendem Methanol wurden die in Abbildung 46 gezeigten Imidazole **103–107** dargestellt.^[124]

Abbildung 46: Imidazole **103–107**.



Für die Synthese der Imidazole **108–110** (Abbildung 47) mussten die Reaktionsbedingungen geändert werden. In einem Gemisch aus Methanol und Dimethoxyethan (3:1) wurden die Imidazole **108–110** aus den entsprechenden Iminen **116–118**, TosMIC und K_2CO_3 bei Raumtemperatur hergestellt.^[123]

Abbildung 47: Imidazole **108–110**.



Durch diese Reaktionsführung konnte die Tosylschutzgruppe der Imidazole **108** und **110** direkt bei diesem Syntheseschritt entfernt werden. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die erhaltenen Imidazolausbeuten.

Tabelle 14: Ausbeuten der Synthese der Imidazole **103–110**.

Imidazol	R ¹	R ²	Lösemittel	Ausbeute
103	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	MeOH	57%
104	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	MeOH	85%
105	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	MeOH	58%
106	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)-1-Ph-C ₂ H ₄	MeOH	91%
107	5-Morpholino-2-thienyl	<i>i</i> -Pr	MeOH	7%
108	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	MeOH/DME	54%
109	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	MeOH/DME	82%
110	5-Brom-2-thienyl	4-OH-C ₆ H ₄	MeOH/DME	16%

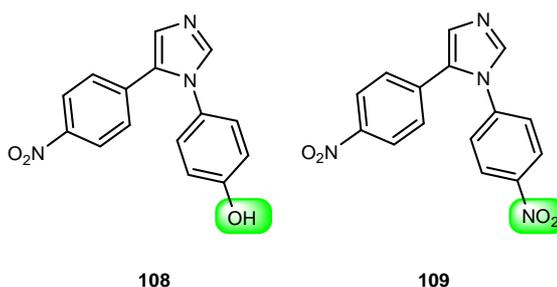
Wie schon erwähnt bietet die Imidazolsynthese nach *A. M. van Leusen* einen breiten Zugang zu unterschiedlich substituierten Imidazolen. Die in dieser Arbeit eingesetzten Aldehyde und Amine wurden aus den folgenden Gründen ausgewählt. Durch den 4-Hydroxybenzaldehyd sollte wie bei Imidazol **96** eine Phenol-Einheit in die Imidazole integriert werden, durch deren Deprotonierung, nach Alkylierung zum Imidazoliumsalz, eine betainische Struktur entstehen kann. Auf diese Weise sollten Rezeptoren entstehen, die als *Reichhardt's Farbstoff*-Analoge angesehen werden können.

Die Kombination des 4-Hydroxybenzaldehyds mit Isopropylamin, Benzylamin, (*R*)-1-Cyclohexylethylamin und (*S*)-1-Phenylethylamin diente der Untersuchung des sterischen Einflusses des Substituenten R² auf die Fähigkeit der entsprechenden Rezeptoren Anionen zu binden. Durch die Verwendung der letztgenannten chiralen Amine sollten Rezeptoren erzeugt werden, die für den Einsatz in der chiralen Erkennung von Anionen geeignet sind. Die ersten Alkylierungen der Imidazole dieses Typs zeigten schon früh, dass keinerlei ähnliches Verhalten zum *Reichhardt's Farbstoff* **100** bei den erhaltenen Imidazoliumsalzen zu beobachten war. Aus diesem Grund wurde das Imidazol **108** synthetisiert, bei dem die elektronenschiebende Phenoleinheit nun in 1- und nicht mehr in 5-Position steht. Um den elektronenziehenden Effekt in diesem System zu erhöhen, wurde an der 5-Position eine Nitrophenyleinheit eingeführt. Zuerst wurde eine „direkte“ Synthese dieses Imidazols versucht. Hierfür wurde aus 4-Nitrobenzaldehyd und 4-Hydroxyanilin das entsprechende Imin synthetisiert und dieses mit K₂CO₃ und TosMIC umgesetzt. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen die phenolische Hydroxygruppe deprotoniert wurde und der Ringschluss zum Imidazol nicht stattfand. Nach dieser Reaktionsführung konnte nur eingesetztes Imin bzw. aus diesem freigesetzter Aldehyd isoliert werden. Aus diesem Grund wurde das eingesetzte 4-Hydroxyanilin zunächst mit Tosylchlorid geschützt.

Das Imidazol **109** wurde hergestellt, um den elektronischen Einfluss der Substituenten in 1- und 5-Position auf die Komplexbildung mit Anionen zu

untersuchen. Dies sollte durch den direkten Vergleich der Imidazole **108** und **109** gut möglich sein (Abbildung 48), da sie sich nur durch den Substituenten an 1-Position unterscheiden.

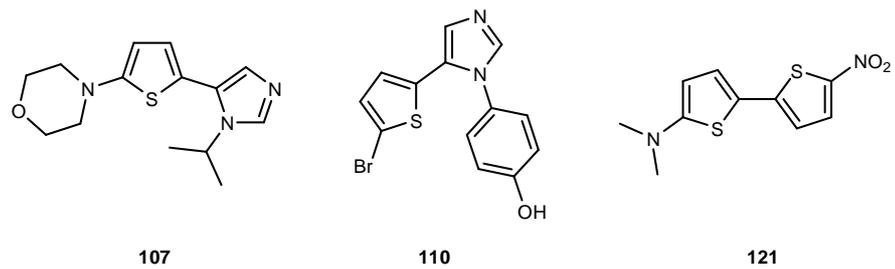
Abbildung 48: Substituentenvergleich der Imidazole **108** und **109**.



Die beiden Imidazole **107** und **110** wurden in Anlehnung an den von *Effenberger* und *Würthner* vorgestellten push-pull substituierten, solvatochromen Farbstoff **121** dargestellt (Abbildung 49).^[129] Bei Imidazol **107** wurde in 5-Position ein elektronenschiebender Thiophensubstituent eingeführt. Die Synthese dieses Imidazols gestaltete sich schwierig. Schon das hierfür benötigte Imin konnte nicht auf einem der herkömmlichen Wege dargestellt werden. Nur durch Zugabe einer katalytischen Menge Zink(II)chlorids zur Reaktionsmischung gelang die Herstellung des Imins **115**. Die darauf folgende Umsetzung zum Imidazol **107** gelang nur in sehr geringer Ausbeute und konnte nicht reproduziert werden. Aus diesem Grund wurde das Imidazol **110** hergestellt, bei dem in 5-Position ein elektronenziehender Substituent eingeführt wurde und an 1-Position ein elektronenschiebender. Mit 16% wurde die Ausbeute dieses Imidazols im Vergleich zu Imidazol **107** verdoppelt, war aber immer noch sehr gering. Die Betrachtung der erhaltenen Ausbeuten dieser Synthesen zeigt, dass sich die Thiophen-substituierten Imine deutlich schlechter zum Imidazol umsetzen lassen, als die Phenyl-substituierten Analoga. Dies lässt eine Korrelation zwischen der Ausbeute der Imidazolsynthese und der chemischen Verschiebung des jeweiligen Iminkohlenstoffs zu. Wie schon erwähnt, ist das zugehörige Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei den Thiophen-substituierten Iminen um ca. 10 ppm zu

höherem Feld verschoben, als bei den übrigen Iminen. Das bedeutet, dass die Elektronendichte am Iminkohlenstoff in diesen Iminen höher ist, als in den Phenyl-substituierten. Für eine erfolgreiche Imidazolsynthese sind also Imine mit möglichst elektronenarmen Iminkohlenstoffatomen zu bevorzugen.

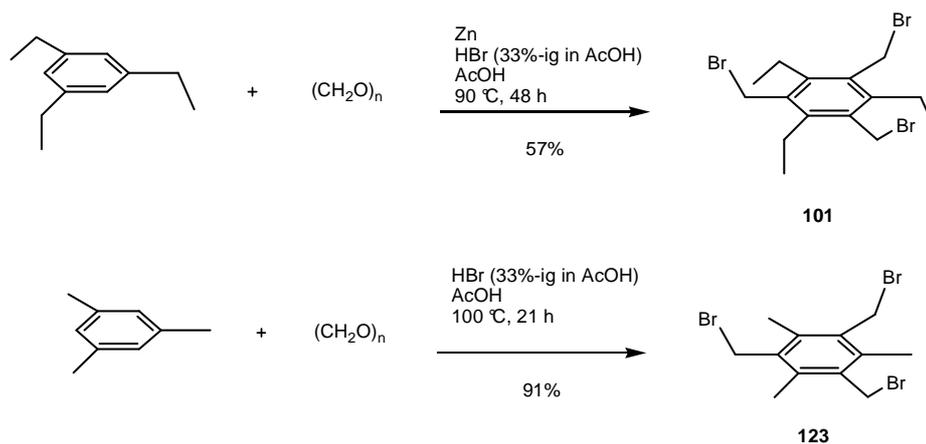
Abbildung 49: Thiophen-substituierte Imidazole **107**, **110** und Farbstoff nach *Effenberger* und *Würthner* **121**.



3.1.2. Synthese der Benzolplattformen

Als Plattformen für die Synthese der Imidazolium-substituierten Anionenrezeptoren sollten verschieden brommethylierte Benzolderivate eingesetzt werden. Das 1,3-Bis-(brommethyl)benzol (**122**) wurde käuflich erworben und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die beiden dreifach brommethylierten Benzolderivate 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (**123**) und 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (**101**), wurden anhand Literatur-bekannter Methoden durch direkte dreifache Brommethylierung von Mesitylen und 1,3,5-Triethylbenzol hergestellt.^{[130],[131]}

Abbildung 50: Synthese der Benzolderivate **101** und **123**.



3.1.3. Synthese der Imidazoliumsalze

Die Imidazoliumsalze **124–140** wurden durch Umsetzung der dargestellten Imidazole mit verschiedenen Alkylierungsreagentien hergestellt (Schema 9, Tabelle 15). Hierbei wurden nicht nur die schon erwähnten Benzolderivate eingesetzt, sondern auch noch Iodmethan und 4-Nitrobenzylbromid. Die beiden letztgenannten Alkylierungsmittel wurden primär nicht verwendet, um Anionenrezeptoren herzustellen, sondern um zu testen, ob die hergestellten Imidazole alkylierbar waren. Wie schon erwähnt, zeigte sich bei diesen Testreaktionen im Fall des Imidazols **96**, dass dieses nicht alkyliert werden konnte. Bei der Durchführung der Alkylierungsreaktionen zeigte sich, dass die in 1-Position Alkyl- bzw. Benzyl-substituierten Imidazole **103–107** in verschiedensten Lösemitteln alkyliert werden können. Die in 1-Position Phenyl-substituierten Imidazole **108–110** konnten jedoch nur in einem THF/DMF Gemisch (3:1) zur Reaktion gebracht werden. Hierbei erwies es sich als notwendig die Reaktionstemperatur im Bereich von 50–60 °C zu halten. Bei geringerer Temperatur verlief die Reaktion nur unvollständig oder gar nicht, bei höherer Temperatur konnten keine Imidazoliumsalze isoliert werden, da sich die Edukte zersetzten. Bei allen Alkylierungsreaktionen, bei denen eine Mehrfach-Alkylierung stattfinden sollte, war es unbedingt nötig Imidazol und Alkylierungsmittel im richtigen Verhältnis einzusetzen. Bei einem Überschuss an Alkylierungsreagens war es unmöglich saubere Produkte zu erhalten, da sich verschiedene Salze mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad bildeten, die anschließend nicht mehr voneinander getrennt werden konnten. Auch ein großer Überschuss an Imidazol erwies sich als wenig praktikabel, da auch dieses aus dem Endprodukt nicht mehr vollständig entfernt werden konnte.

Schema 9: Alkylierung der Imidazole.

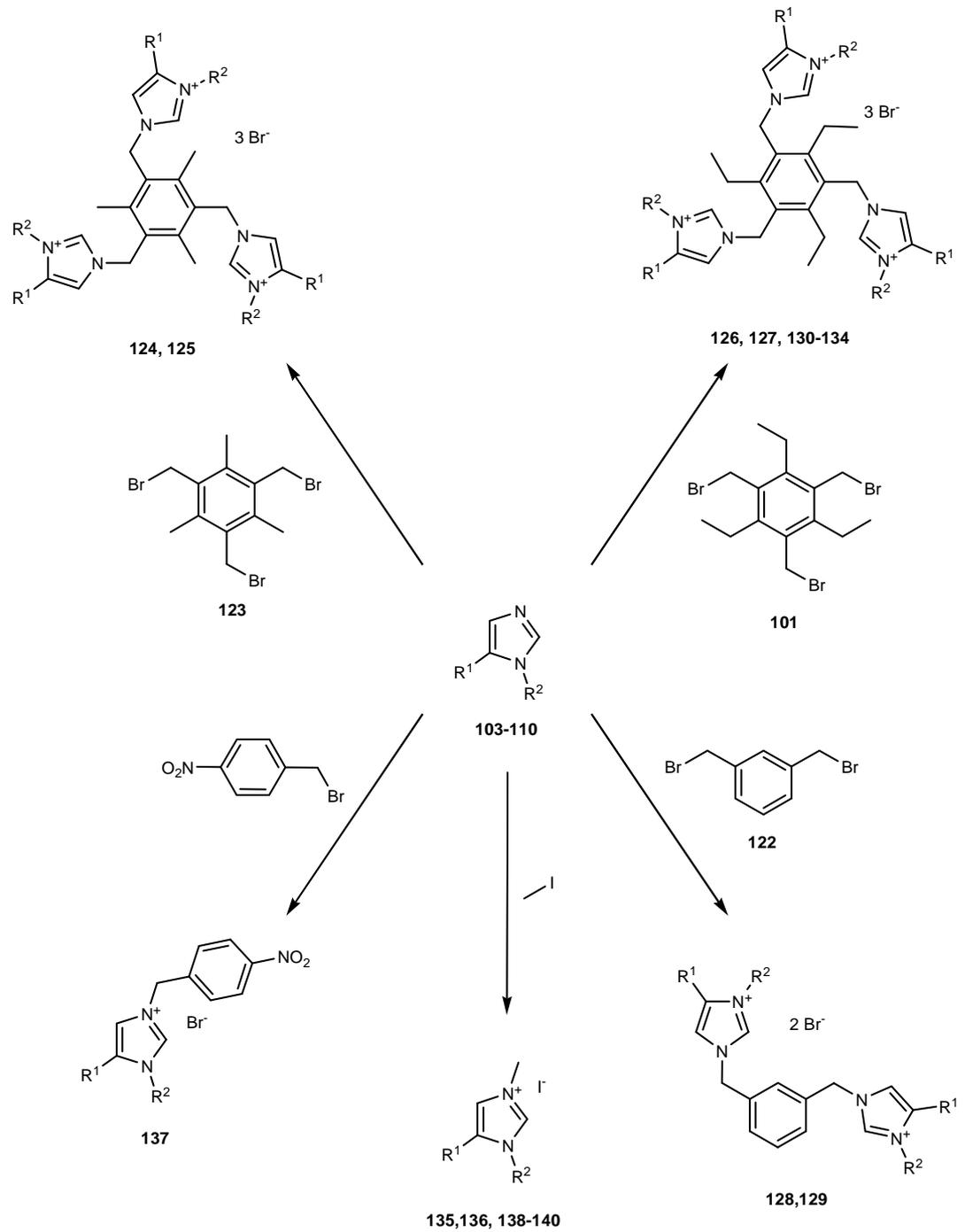
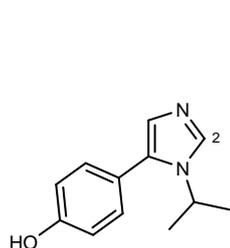


Tabelle 15: Ausbeuten der Imidazoliumsalzsynthesen.

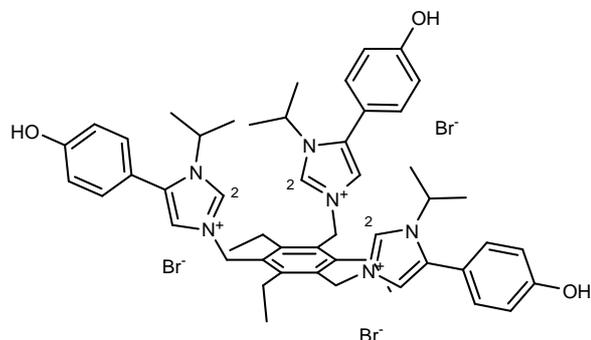
Imidazolium- salz	R ¹	R ²	Lösemittel	T [°C]	Zeit [d]	Ausbeute
124	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	CHCl ₃	72	4	87%
125	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	CHCl ₃	72	4	90%
126	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	CHCl ₃	72	4	86%
127	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	CHCl ₃	72	4	96%
128	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	CHCl ₃	72	4	74%
129	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	CHCl ₃	72	4	95%
130	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	CHCl ₃	72	4	86%
131	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)-1-Ph-C ₂ H ₄	CHCl ₃	72	4	88%
132	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	THF/DMF	60	3	80%
133	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	THF/DMF	60	3	79%
134	5-Brom-2- thienyl	4-OH-C ₆ H ₄	THF/DMF	60	3	35%
135	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	CH ₂ Cl ₂	40	2.5	91%
136	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Aceton	RT 56	1 3h	71%
137	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Aceton	RT 56	2 4h	98%
138	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	THF/DMF	50	4	77%
139	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	CHCl ₃	RT	5	82%
140	5-Morpholino- 2-thienyl	<i>i</i> -Pr	CH ₂ Cl ₂	40	6h	n.b.

Nach umfangreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten nahezu alle Imidazoliumsalze in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Obwohl die in 5-Position des Imidazols eingeführten Substituenten, aus schon genannten Gründen, auf eine Anzahl von vier begrenzt wurden, zeigen die Ergebnisse, dass das in dieser Arbeit angestrebte und realisierte „Baukastenprinzip“ einen breiten Zugang zu unterschiedlichsten Anionenrezeptoren ermöglicht.

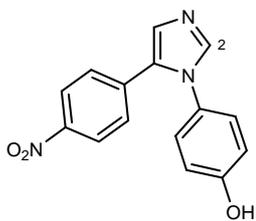
Der Vergleich der ^1H -NMR chemischen Verschiebung des C^2 -Protons der drei Imidazole **103**, **108** und **110** zeigt (Tabelle 16), dass der Substituent an 5-Position kaum Einfluss auf die chemische Verschiebung dieses Protons nimmt. Durch die Alkylierung erfährt dieses Proton einen Shift zu tieferem Feld, der ebenfalls bei allen drei Beispielen in derselben Größenordnung liegt.

Tabelle 16: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ chemischen Verschiebung δ (H-2) von Imidazol und Imidazoliumsalz.

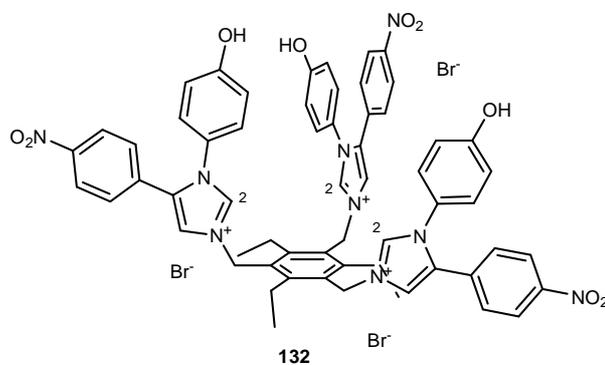
103



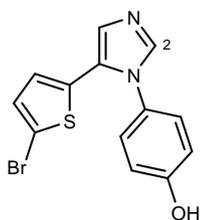
126



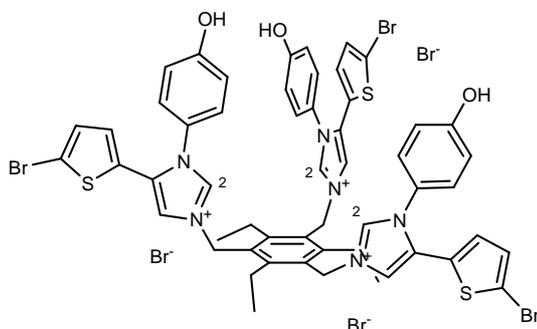
108



132



110



134

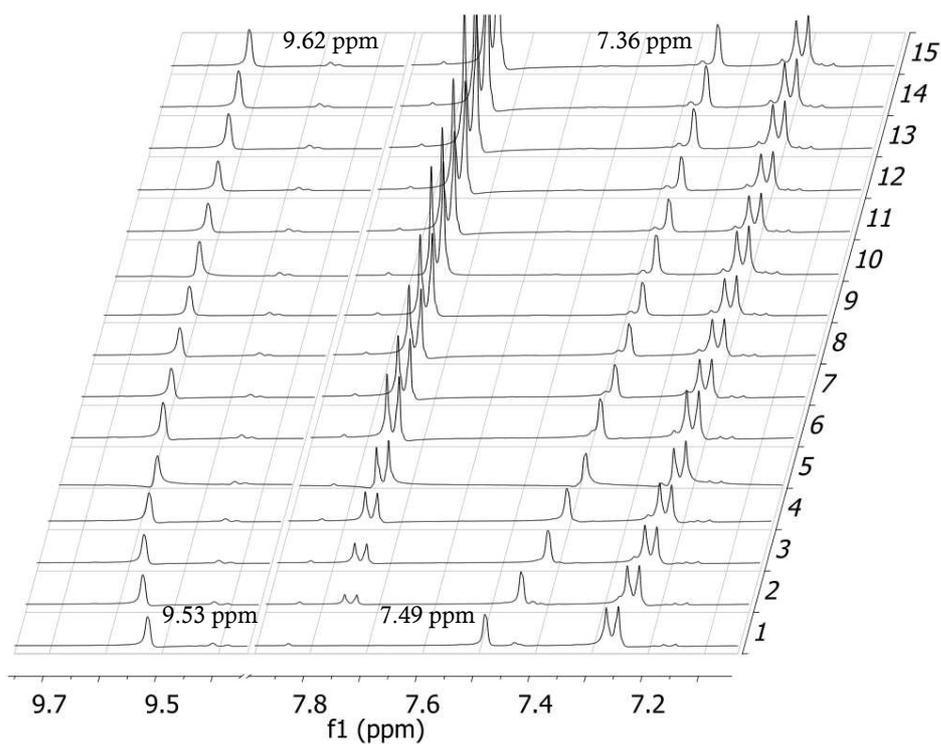
Imidazol / Imidazoliumsalz	δ (H-2 Imidazol) [ppm]	δ (H-2 Imidazolium) [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
103 / 126	7.84	9.61	1.77
108 / 132	7.95	9.72	1.77
110 / 134	7.82	9.33	1.51

3.2. Komplexierung unterschiedlicher Benzoate und Carboxylate durch Imidazolium–substituierte Benzolderivate

Die zuvor synthetisierten Imidazoliumsalze **124–132** sollten auf ihre Eignung als Anionenrezeptoren hin untersucht werden. Hierfür wurden Komplexbildungskonstanten K_{SA} für die Selbstaggregation der Rezeptoren und Komplexbildungskonstanten K_{ass} mit verschiedenen Carboxylaten ermittelt. Die dafür nötigen $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen sind im Experimentellen Teil beschrieben. Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K_{ass} wurden Lösungen mit konstanter Wirkkonzentration und ansteigender Gastkonzentration hergestellt. Die Auswertung der spektroskopischen Daten und Ermittlung der K_{ass} - und K_{SA} -Werte erfolgte mit dem Programm HypNMR2006.^{[132],[133]} Für die Auswertung wurde die Veränderung der chemischen Verschiebung der C^2 - und C^4 -Protonen des Imidazoliumrings beobachtet. Die Messungen wurden in $\text{DMSO-}d_6$ mit 3% Diisopropylethylamin (v/v) als Zusatz durchgeführt. Diisopropylethylamin wurde aus mehreren Gründen benötigt: Zum einen um die Carboxylatanionen in Lösung aus den eingesetzten Carbonsäuren zu erzeugen. Bei den ersten Titrationsversuchen mit dem Rezeptor **127** wurden 4-Hydroxybenzoesäure und Diisopropylethylamin äquimolar eingesetzt. Es zeigte sich, dass sich die chemische Verschiebung der C^2 - und C^4 -Protonen trotz steigender Gastkonzentration nicht merklich änderten. Dies deutete darauf hin, dass sich in der Lösung zusätzlich zu der Komplexbildung noch verschiedene Säure–Base–Gleichgewichte zwischen dem Diisopropylethylamin, der Benzoesäure und den Phenoleinheiten der Rezeptoren einstellten. Aus diesem Grund wurden die Messungen mit einem großen Überschuss an Diisopropylethylamin (3% des Gesamtvolumens) durchgeführt. So wurde sichergestellt, dass primär das zu komplexierende Benzoat in Lösung vorlag und dass der Rezeptor ebenfalls in seiner deprotonierten („aktiven“) Form vorhanden war.

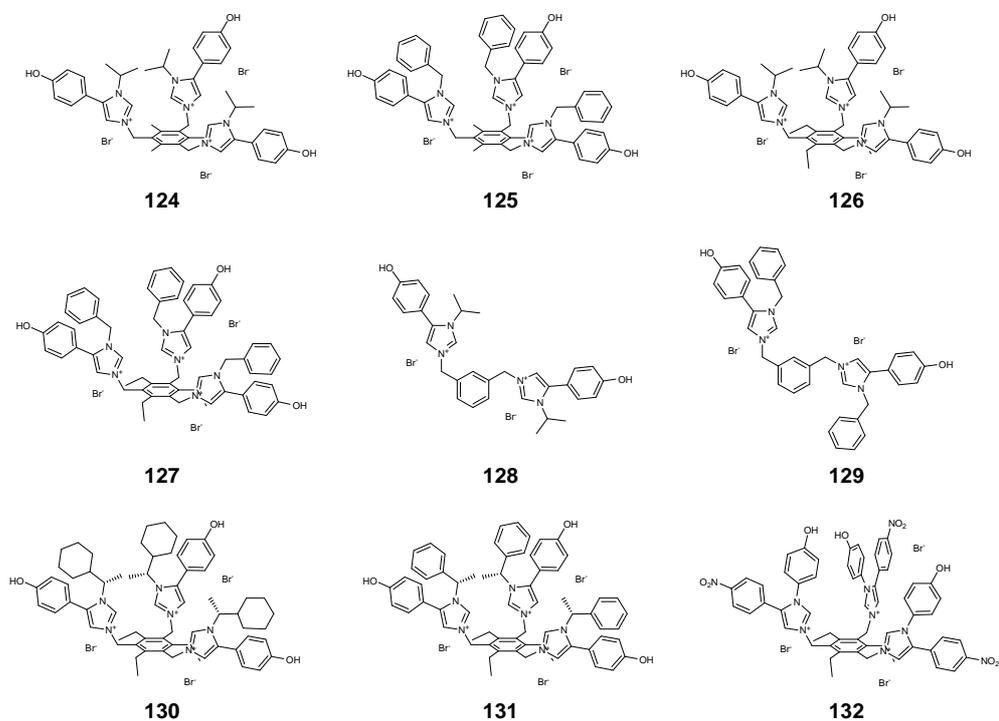
Bei den so durchgeführten Titrationsen konnte eine eindeutige Änderung der chemischen Verschiebung der Signale der C²- und C⁴-Protonen beobachtet werden, die in Abbildung 51 dargestellt ist.

Abbildung 51: Stackplot der Titration des Rezeptors **124** mit 4-Hydroxybenzoesäure.



Der Betrag dieser $\Delta\delta$ -Werte war abhängig vom eingesetzten Rezeptor (Abbildung 52). Die Tabelle 17 gibt einen Überblick über die bestimmten $\Delta\delta$ -Werte, die sich aus der Differenz der mittels HypNMR 2006 extrapolierten δ -Werte des reinen Wirtes und des reinen Wirt-Gast-Komplexes ergeben.

Abbildung 52: Eingesetzte Rezeptoren.

Tabelle 17: $\Delta\delta$ -Werte der Rezeptoren 124–132 bei Titrationen mit 4-Hydroxybenzoesäure.

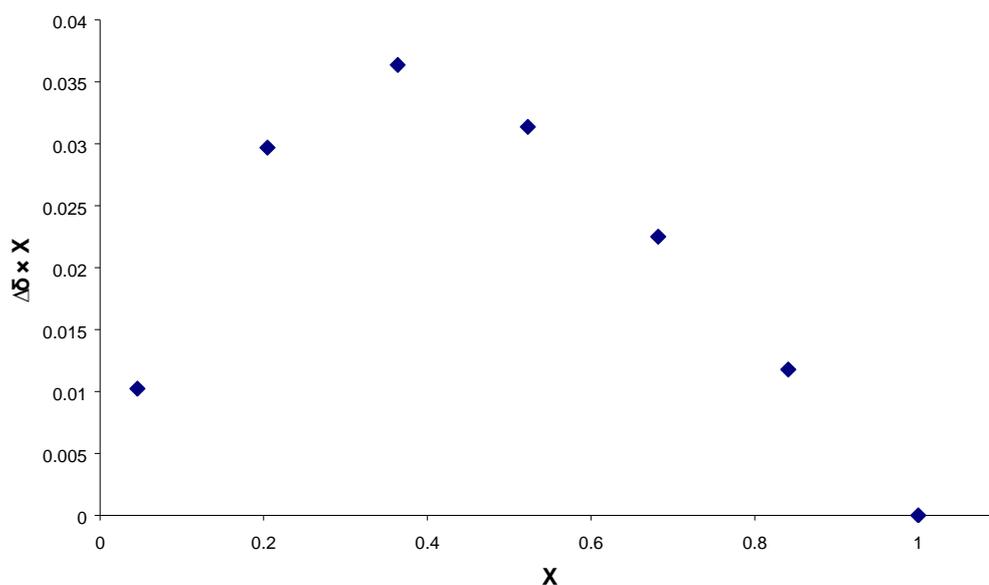
Rezeptor	$\Delta\delta$ -Wert	$\Delta\delta$ -Wert
	C ² -H	C ⁴ -H
124	0.23	0.03
125	0.34	0.18
126	0.29	0.04
127	0.48	0.22
128	0.14	0.05
129	0.13	0.02
130	0.34	0.08
131	0.21	0.04
132	0.13	0.14

Um die Komplexbildungskonstanten zu ermitteln, war es nötig das Wirt–Gast–Bindungsverhältnis zu bestimmen. Das hierfür übliche Verfahren ist die sogenannte Job–Methode. Bei diesem Verfahren werden Messreihen durchgeführt, bei denen die Konzentration des Gastes in einem Bereich von 0 bis α und die Konzentration des Wirtes von α bis 0 derart variiert wird, dass die Summe der Konzentrationen von Gast und Wirt konstant bleibt. Als Observable dient die $^1\text{H-NMR}$ chemische Verschiebung des C^2 -Protons. Durch die Auftragung des Produktes aus der Änderung dieser chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) bei Erhöhung der Gastkonzentration und dem Molenbruch (X), gegen den Molenbruch, wird der sogenannte Job–Plot erhalten. Aus dem Maximum ($f_{\text{max.}}$) dieses Graphen kann dann die Komplexstöchiometrie des Wirt–Gast–Komplexes W_mG_n mit Hilfe der folgenden Gleichung ermittelt werden.^{[134],[135]}

$$m/n = f_{\text{max.}}/(1-f_{\text{max.}})$$

Liegt das Maximum bei 0.5, ergibt sich daraus, dass Wirt und Gast in einem Verhältnis von 1:1 im Komplex vorliegen.

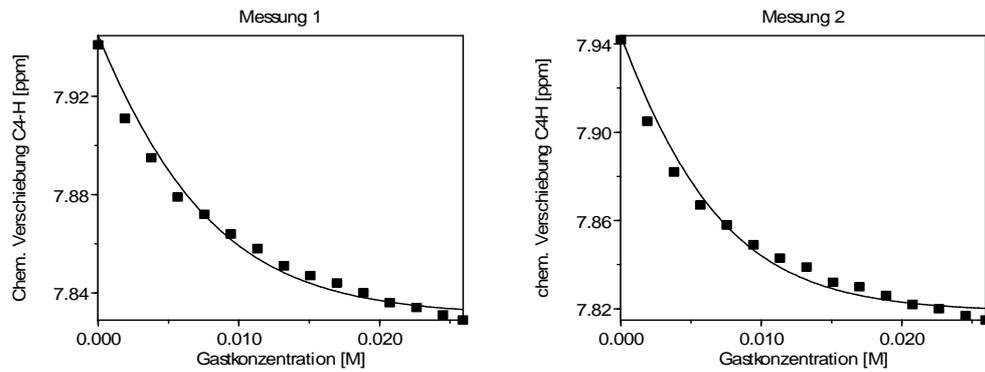
Abbildung 53: Beispiel eines Job–Plots für die Komplexierung des 4-Hydroxybenzoats durch den Rezeptor **127**.



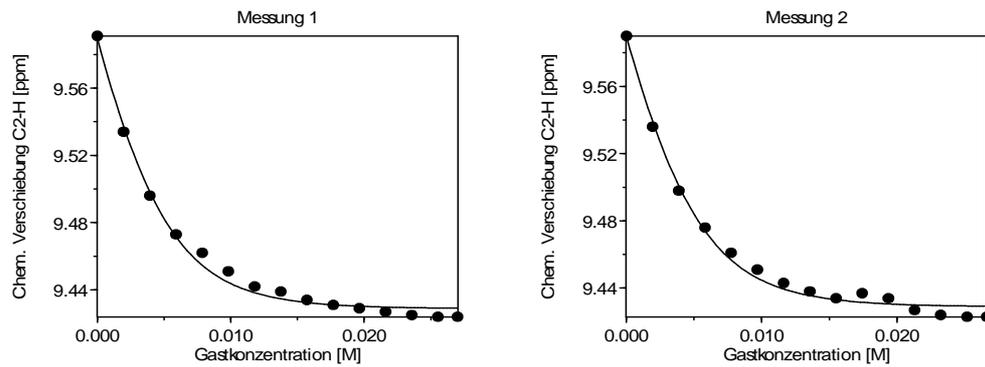
Entsprechend diesem Graphen (Abbildung 53) liegt das Maximum bei ca. $\frac{1}{3}$, was einem Wirt–Gast–Verhältnis von 1:2 entsprechen würde. Dieses mit Hilfe der Job–Methode ermittelte Wirt–Gast–Bindungsverhältnis stellte sich bei der Auswertung der Titrationsdaten als falsch heraus, da unter Verwendung dieses Bindungsverhältnisses keine reproduzierbaren K_{ass} –Werte ermittelt werden konnten, obwohl der Verlauf der Titrationskurven deutlich zeigte, dass die zu vergleichenden Titrationsen (Abbildung 54) vergleichbare Ergebnisse liefern sollten.

Abbildung 54: Vergleich von Titrationskurven unterschiedlicher Messungen. (Durchgezogene Linie: Fit der experimentellen Daten mit einem 1:1 Bindungsmodell)

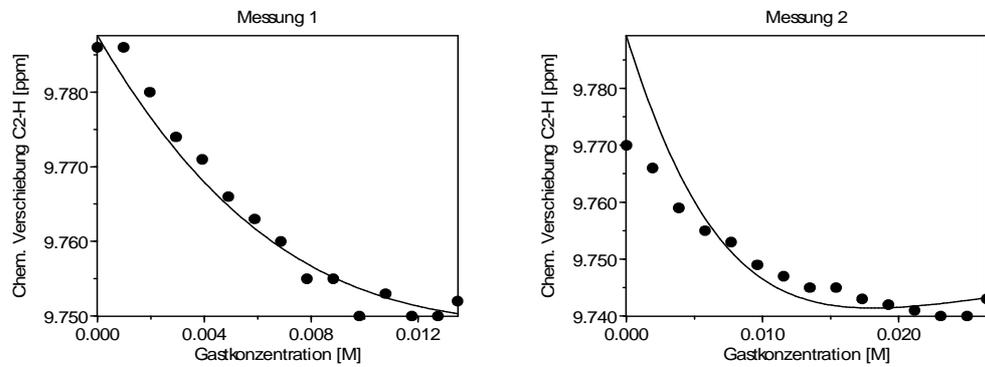
Gast: 4-Hydroxybenzoesäure; Wirt: 127



Gast: 4-Hydroxybenzoesäure; Wirt: 132



Gast: 4-Nitrobenzoesäure; Wirt: 127

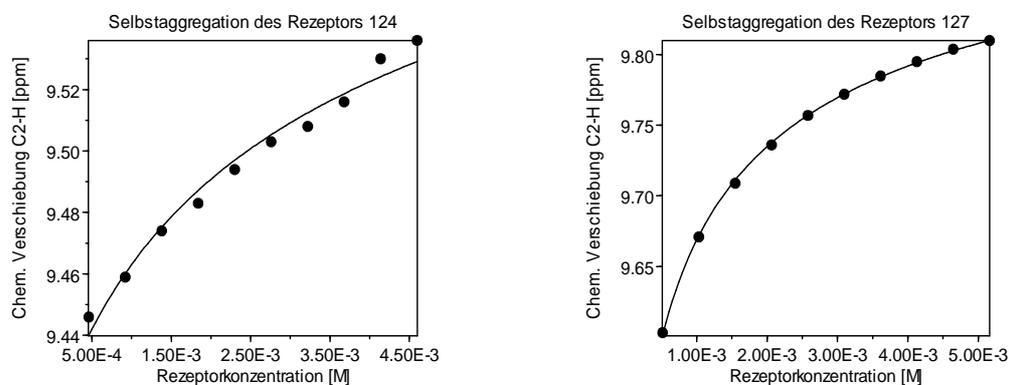


Durch Variation des Bindungsmodells bei der Auswertung der spektroskopischen Daten wurde ein Modell gefunden, durch dessen Anwendung sowohl reproduzierbare, als auch chemisch sinnvolle Ergebnisse erhalten wurden. Dieses Modell besteht aus zwei Gleichgewichten, die berücksichtigt werden müssen, Selbstaggregation des Rezeptors ($2 A \rightarrow A_2$) gepaart mit der Bildung eines 1:1-Wirt-Gast-Komplexes ($A + B \rightarrow AB$).

3.2.1. Bestimmung der Selbstaggregation der eingesetzten Rezeptoren

Für die korrekte Auswertung aller Titrationsdaten wurde zunächst für alle eingesetzten Rezeptoren die Komplexbildungskonstante K_{SA} der Selbstaggregation, die auf Wechselwirkungen zwischen den Imidazoliumeinheiten und Phenolat-Gruppen verschiedener Rezeptormoleküle zurückgeführt werden kann, ermittelt. Hierfür wurden Verdünnungsreihen der Rezeptoren im selben Medium wie die NMR-Titrationsen durchgeführt. Dabei wurde ein Konzentrationsbereich der Rezeptorlösungen von 0.5 mM bis 5 mM überstrichen.

Abbildung 55: Beispiele für die bei der Bestimmung der Selbstaggregation erhaltenen Fits.



Auf diese Weise wurden K_{SA} -Werte und extrapolierte Werte für die chemischen Verschiebungen des reinen Rezeptor und des reinen Rezeptordimers ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Bei der Selbstaggregationsbestimmung erhaltene Daten.

Rezeptor	K_{SA} [M^{-1}]	$\delta_{\text{Rezeptor}^-}$ C ² -H [ppm]	$\delta_{\text{Rezeptor}^-}$ C ⁴ -H [ppm]	δ_{Dimer^-} C ² -H [ppm]	δ_{Dimer^-} C ⁴ -H [ppm]	$\Delta\delta$ (C ² -H) [ppm]	$\Delta\delta$ (C ⁴ -H) [ppm]
124	174 ± 78	9.4	7.36	9.67	7.66	0.27	0.30
125	399 ± 66	9.30	7.55	9.79	7.98	0.46	0.43
126	261 ± 63	9.55	7.44	9.89	7.79	0.34	0.35
127	1033 ± 126	9.35	7.59	9.97	8.09	0.62	0.50
128	31 ± 11	9.57	7.82	10.09	8.00	0.52	0.18
129	39 ± 7	9.40	7.90	9.71	8.08	0.31	0.18
130	511 ± 118	9.54	7.40	10.00	7.86	0.46	0.46
131	227 ± 113	9.68	7.41	9.97	7.64	0.29	0.23
132	835 ± 533	9.28	8.29	9.74	8.33	0.46	0.04

Durch den Vergleich der K_{SA} -Werte der einzelnen Rezeptoren konnte keine direkte Korrelation zwischen der Größe des K_{SA} -Wertes und der Struktur des Rezeptors gefunden werden. Auffällig ist jedoch die sehr geringe Selbstaggregation der Rezeptoren **128** und **129** im Vergleich zu den anderen Rezeptoren. Dies könnte an der fehlenden räumlichen Vororientierung dieser beiden Moleküle liegen. Beide Imidazoliumeinheiten sind frei beweglich und somit werden nur schwache Komplexe zwischen zwei Imidazoliumeinheiten eines Rezeptors mit einer Phenolatgruppe eines anderen Rezeptormoleküls ausgebildet. Die übrigen Rezeptoren weisen eine relativ hohe Selbstaggregation auf, da sie in einer Geometrie vorliegen, durch die die Komplexierung einer Phenolatgruppe eines anderen Rezeptors besser möglich ist. Die Vermutung, dass bei den Rezeptoren **128** und **129** eine andere

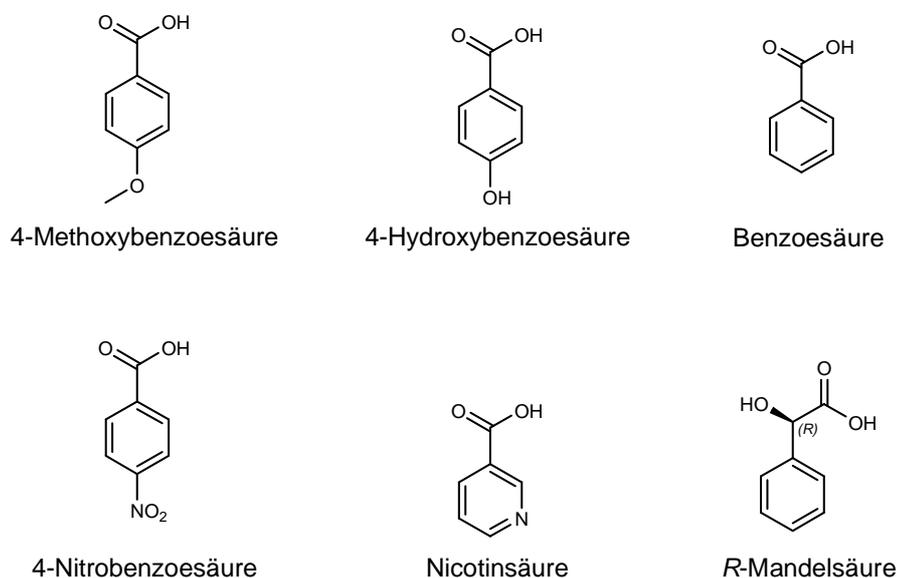
Bindungsgeometrie vorliegt, als bei den übrigen Rezeptoren, wird durch den Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte untermauert. Bei den Rezeptoren **124–127**, **130** und **131** sind die $\Delta\delta$ -Werte des C^2 - und des C^4 -Protons in etwa gleich groß. Bei den Rezeptoren **128** und **129** ist der $\Delta\delta$ -Wert des C^4 - jedoch deutlich kleiner als der des C^2 -Protons.

Auffällig sind auch die $\Delta\delta$ -Werte des Rezeptors **132**. Hier ist für das C^4 -Proton nur eine sehr geringe Änderung der chemischen Verschiebung durch die Selbstaggregation zu erkennen. Dies könnte aber ein spezieller elektronischer Effekt der benachbarten Nitrophenylgruppe sein.

3.2.2. Targetscreening

Mit Hilfe der zuvor bestimmten K_{SA} -Werte, der chemischen Verschiebung des reinen Rezeptors und des reinen Rezeptordimers konnten die 1H -NMR-Titrations ausgewertet werden. Da eine Vielzahl von Rezeptoren getestet werden sollte, war es nicht möglich jeden Rezeptor mit jedem Gastmolekül zu titrieren, weil für die Bestimmung aller Komplexbildungskonstanten eine ungefähre Gesamtzahl von mindestens 1620 einzelner NMR-Messungen nötig gewesen wäre. Deswegen wurde zunächst ein Targetscreening durchgeführt, um herauszufinden, welche der ausgewählten Carbonsäuren am besten geeignet ist, um die Bindungseigenschaften der verschiedenen Rezeptoren zu untersuchen. Als Wirt wurde der Rezeptor **127** ausgewählt. Dieser Auswahl lagen praktische Überlegungen zugrunde, da sowohl das für diesen Rezeptor eingesetzte Imidazol, als auch das daraus resultierende Imidazoliumsalz in sehr guten Ausbeuten und mit geringem Aufreinigungsaufwand darzustellen waren. Als Gäste wurden die in Abbildung 56 gezeigten Carbonsäuren eingesetzt, aus denen in Lösung die entsprechenden Carboxylate erzeugt wurden.

Abbildung 56: Für die Komplexbildung eingesetzte Carbonsäuren.



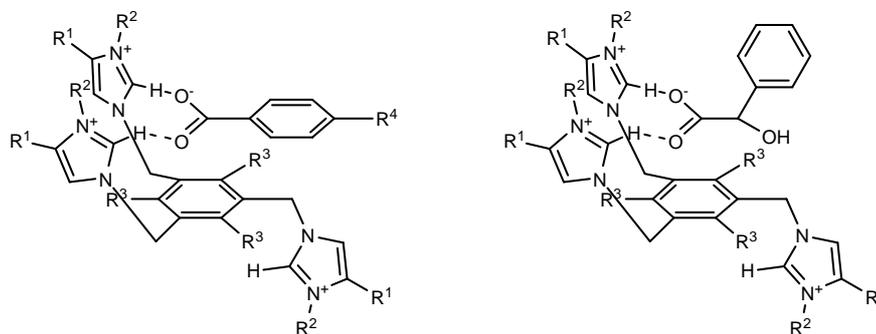
Die Tabelle 19 zeigt eine Übersicht über die bestimmten K_{ass} -Werte.

Tabelle 19: K_{ass} -Werte des Gastscreenings.

Gast	K_{ass} [M^{-1}]
4-Methoxybenzoessäure	701 ± 94
4-Hydroxybenzoessäure	477 ± 48
Benzoessäure	579 ± 67
4-Nitrobenzoessäure	330 ± 34
Nicotinsäure	410 ± 26
R-Mandelsäure	206 ± 13

Anhand der bestimmten K_{ass} -Werten wird deutlich, dass der Rezeptor **127** alle Anionen der Benzoessäurederivate und der Nicotinsäure deutlich besser bindet, als die Mandelsäure. Zusätzlich zu den Wechselwirkungen zwischen den Imidazoliumeinheiten und den Carboxylaten können bei den Benzoessäuren π - π -Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen der Rezeptorplattform und der Carbonsäuren stattfinden (Schema 10).

Schema 10: Unterschiedliche Bindungsmöglichkeiten des Gastes.

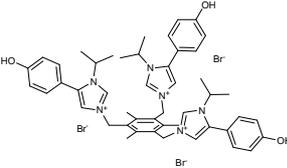
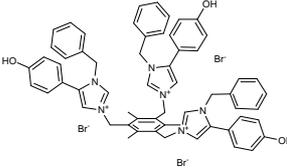
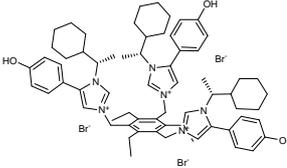
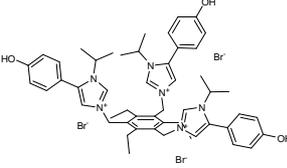
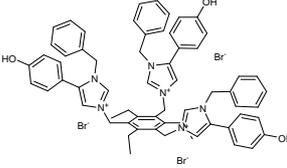
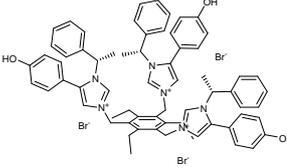
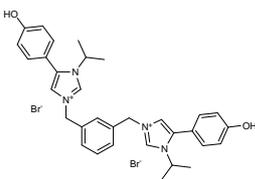
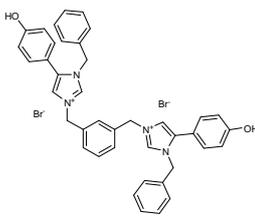
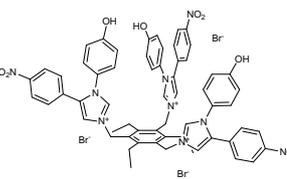


Unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler bindet **127** die 4-Hydroxybenzoesäure, die Benzoesäure und die Nicotinsäure mit K_{ass} -Werten von $477 \pm 48 \text{ M}^{-1}$, $579 \pm 67 \text{ M}^{-1}$ und $410 \pm 26 \text{ M}^{-1}$ praktisch gleich stark. Deutlich stärker wird die 4-Methoxybenzoesäure ($701 \pm 94 \text{ M}^{-1}$) gebunden. Die 4-Nitrobenzoesäure dagegen deutlich schwächer. Teilweise korreliert dies mit den induktiven Effekten der verschiedenen Substituenten. Durch die elektronenziehende Eigenschaft der Nitrogruppe wird die Elektronendichte am Carboxylat verringert. Dadurch wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Rezeptor und Gast verringert, was die kleinere Komplexbildungskonstante zur Folge hat. Durch einen +I-Effekt wird die Stabilität des Wirt-Gast-Komplexes erhöht. Entsprechend der Größe der +I-Effekte der Hydroxygruppe und der Methoxygruppe, sollte **127** mit der 4-Hydroxybenzoesäure stärkere Komplexe ausbilden. Die Tatsache, dass dem nicht so ist, könnte durch Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Deprotonierung) der phenolischen Hydroxygruppe mit dem im Lösemittel vorhandenen Diisopropylethylamin begründet sein. Diese Wechselwirkungen verändern die elektronischen Eigenschaften der Hydroxygruppe und somit wird die 4-Hydroxybenzoesäure entgegen der Erwartung schwächer als die 4-Methoxybenzoesäure von Rezeptor **127** gebunden. Außerdem ist für die 4-Methoxybenzoesäure eine zusätzliche, schwache CH- π -Wechselwirkung zwischen der CH_3 -Gruppe und der Imidazoliumgruppe, die nicht an der Bindung der Carboxygruppe beteiligt ist, denkbar.

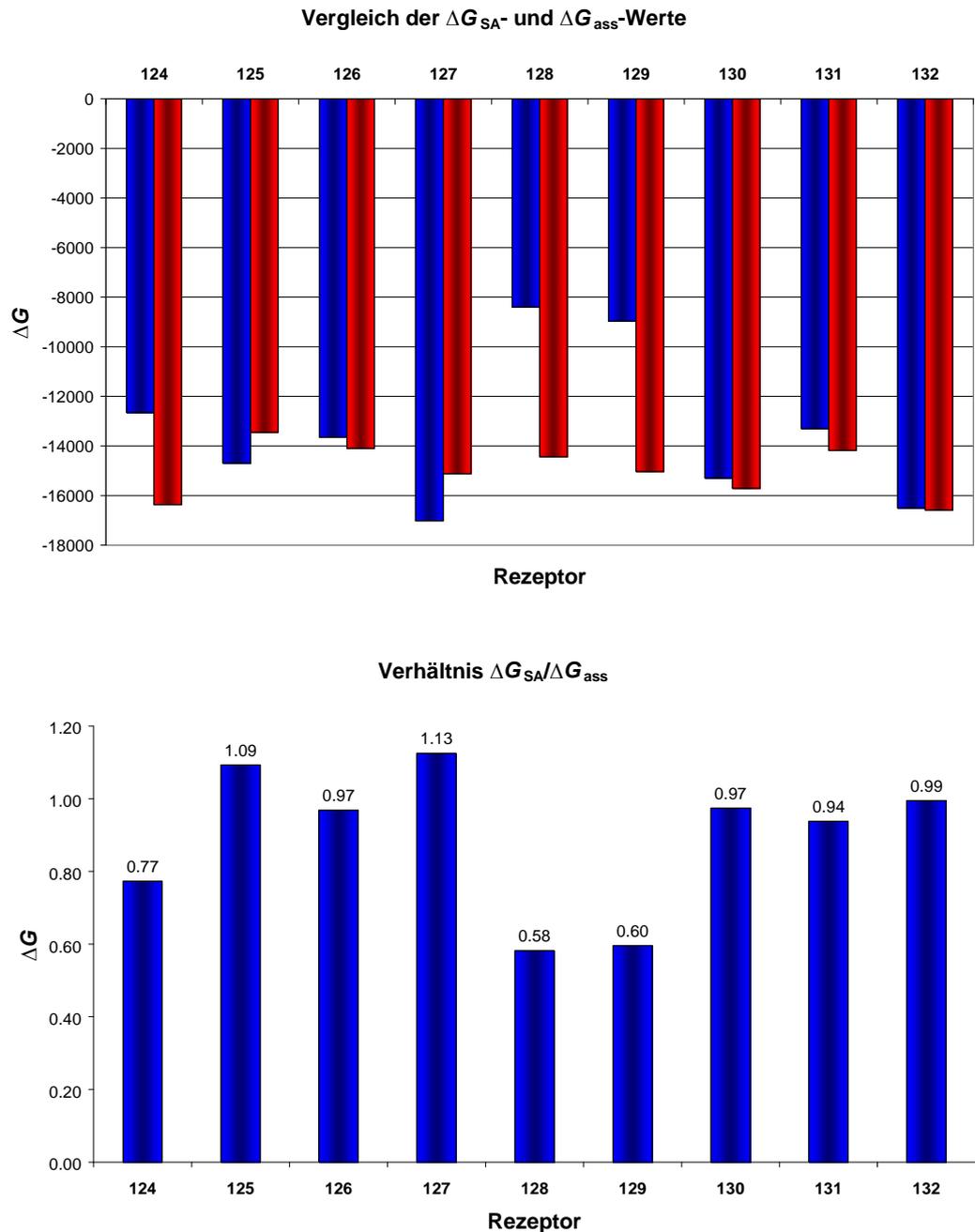
3.2.3. Rezeptorscreening

Obwohl die 4-Hydroxybenzoesäure nicht die stärksten Komplexe mit dem Rezeptor **127** bildete, wurde entschieden, diese als Gastmolekül für die weiteren Messungen, bei denen der Rezeptor variiert werden sollte, zu verwenden. Diese Entscheidung beruhte ebenfalls auf praktischen Erwägungen, da bei der Verwendung der 4-Hydroxybenzoesäure grundsätzlich reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden, ohne dass die Konzentrationen der Wirt- bzw. Gast-Stammlösungen optimiert werden mussten. Tabelle 20 zeigt die K_{ass} -Werte und die K_{SA} -Werte die für die Komplexierung der 4-Hydroxybenzoesäure durch die Rezeptoren **124–132** ermittelt wurden.

Tabelle 20: Ergebnisse des Rezeptorscreenings.

K_{SA} -Werte der Rezeptoren und K_{ass} -Werte der Komplexbildung von 4-Hydroxybenzoesäure		
 124	 125	 130
$K_{SA} : 174 \pm 78;$ $K_{ass} : 790 \pm 169$	$K_{SA} : 399 \pm 66;$ $K_{ass} : 240 \pm 23$	$K_{SA} : 511 \pm 118;$ $K_{ass} : 606 \pm 94$
 126	 127	 131
$K_{SA} : 261 \pm 63;$ $K_{ass} : 314 \pm 50$	$K_{SA} : 1033 \pm 126;$ $K_{ass} : 477 \pm 48$	$K_{SA} : 227 \pm 113;$ $K_{ass} : 324 \pm 52$
 128	 129	 132
$K_{SA} : 31 \pm 11;$ $K_{ass} : 360 \pm 578$	$K_{SA} : 39 \pm 7;$ $K_{ass} : 459 \pm 85$	$K_{SA} : 835 \pm 533;$ $K_{ass} : 864 \pm 129$

Wie schon bei der vorangegangenen Diskussion der K_{SA} -Werte bemerkt wurde, kann die Größe der Selbstaggregation der einzelnen Rezeptoren nur schwer bzw. nicht durch deren Struktur erklärt werden. Der Vergleich der ΔG_{SA} - und ΔG_{ass} -Werte, die sich aus K_{SA} und K_{ass} nach der Formel $\Delta G = -RT \ln(K)$, berechnen lassen, zeigt erneut die Sonderstellung der Rezeptoren **128** und **129**.

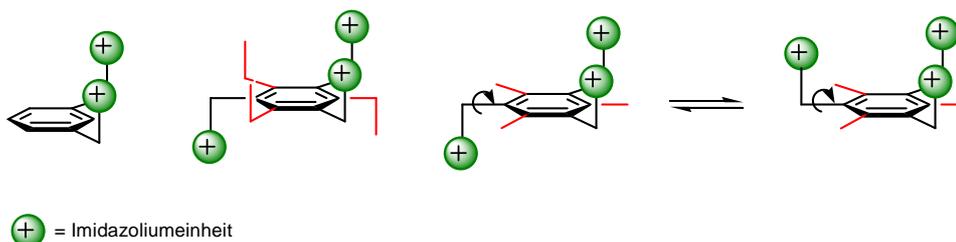
Abbildung 57: Vergleich der ΔG_{SA} - (blau) mit ΔG_{ass} -Werten (rot) und das Verhältnis $\Delta G_{SA}/\Delta G_{ass}$.

Bei fast allen Rezeptoren sind K_{SA} und K_{ass} und damit auch ΔG_{SA} und ΔG_{ass} ungefähr gleich groß. Dies zeigt das Verhältnis $\Delta G_{SA}/\Delta G_{ass}$, welches bei **125–127** und **130–132** ungefähr den Wert Eins hat. Die sehr geringe Selbstaggregation der Rezeptoren **128** und **129** zeigt sich in diesem Verhältnis, das in diesen Fällen nur 0.6 beträgt. Anhand des Verhältnisses $\Delta G_{SA}/\Delta G_{ass}$ lässt sich sagen, dass auch **124** eine Sonderstellung innerhalb der getesteten

Rezeptoren einnimmt. Dies wird bei der näheren Betrachtung der K_{ass} -Werte deutlich. Der Vergleich der Komplexbildungskonstanten von **127** und **129** zeigt, dass beide Rezeptoren praktisch gleich starke Komplexe mit der 4-Hydroxybenzoesäure bilden. Dadurch wird das oben angenommene Bindungsmotiv, bei dem nur zwei Imidazoliumeinheiten für die Bindung des Anions benötigt werden, bestätigt.

Betrachtet man nun zusätzlich den Rezeptor **125** wird deutlich, warum **127** und **129** nahezu gleichwertige Rezeptoren sind. Die Ethylreste der Plattform von **127** sind in der Lage den Rezeptor in einer Geometrie (Schema 11) zu fixieren, in der zwei Imidazoliumeinheiten nach „oben“ zeigen und eine nach „unten“.

Schema 11: Rezeptorgeometrien der Rezeptoren **125**, **127** und **129**.



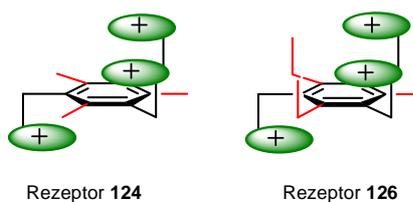
Dadurch besitzt **127** nahezu dieselbe Bindungsstelle wie **129**. Die Methylreste der Plattform von **125** sind jedoch nicht in der Lage diesen Rezeptor in genau dieser Geometrie zu fixieren. Das bedeutet, dass die dritte Imidazoliumeinheit nicht in der Rotation behindert ist und somit die Bindungsstelle für das Anion blockiert.

Prinzipiell gleiches Verhalten zeigen die Rezeptoren **126** und **128**. Sie unterscheiden sich von **127** und **129** durch einen anderen Substituenten an der Imidazoliumeinheit. **126** bildet mit der 4-Hydroxybenzoesäure ebenfalls fast gleich stabile Komplexe wie **128**. Dies kann wieder auf die unterdrückte Rotation der dritten Imidazoliumeinheit zurückgeführt werden. Gleichmaßen verhält es sich bei **131**. Die Komplexbildungskonstanten der Rezeptoren **126**, **128** und **131** sind im Vergleich derer von **127** und **129** etwas kleiner. Daraus lässt sich schließen, dass der höhere sterische Anspruch des Isopropylrestes, im Vergleich zu dem des Benzylrestes, zu einer Abschirmung der Anionenbindungsstelle führt, und dass der Isopropylrest größeren Einfluss auf die Stabilität der Wirt–Gast–Komplexe hat, als der Benzylrest. Aus der Tatsache, dass die Rezeptoren **126** und **131** gleich stabile Komplexe mit der 4-Hydroxybenzoesäure bilden, kann gefolgert werden, dass sowohl der Isopropylrest, als auch der Ethylphenylrest dieselbe sterische Auswirkung auf die Anionenbindungsstelle der Rezeptoren haben.

Entsprechend diesen Ergebnissen sollte der Rezeptor **124** die 4-Hydroxybenzoesäure deutlich schlechter binden als Rezeptor **126**. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegenteil bildet **124** besonders stabile Wirt–Gast–Komplexe mit dem Benzoat. Eine Erklärungsmöglichkeit ist der Vergleich des sterischen Anspruches der verschiedenen Reste, durch die sich die Rezeptoren unterscheiden. Der Rezeptor **125** ist nach der oben genannten Argumentation in der Reihe der Rezeptoren **125**, **127** und **129** der schlechteste Wirt, da die Methylgruppen der Plattform nicht in der Lage sind den Rezeptor in der optimalen Geometrie zu fixieren. Dies sollte im Fall des Rezeptors **124** ebenfalls so sein. Jedoch ist der räumliche Anspruch der Isopropylgruppen des Rezeptors **124** deutlich höher, als der Anspruch der Benzylreste von **125**. Dies lässt die Möglichkeit zu, dass **124** durch die gegenseitige Abstoßung der Isopropylgruppen ebenfalls in der für die Komplexierung von Anionen optimalen Geometrie, in der zwei Imidazoliumeinheiten nach „oben“ und eine nach „unten“ zeigen, fixiert wird (Schema 12). Unter dieser Annahme liegen die Rezeptoren **124** und **126** in derselben Geometrie vor. Entscheidend

für die Stärke der Komplexbildung ist nun, wie gut das Anion an die Bindungsstelle des Rezeptors andocken kann. Hierbei sind nun wieder die Reste der Plattformen entscheidend.

Schema 12: Geometrievergleich von **124** und **126**.



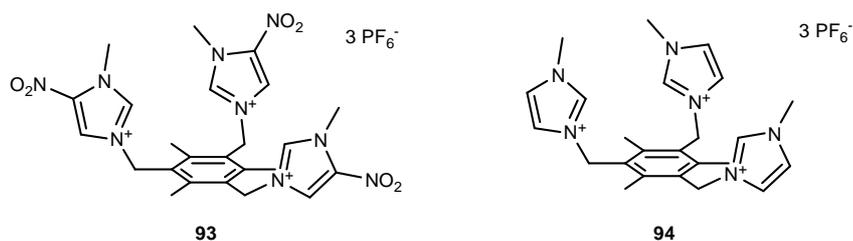
Um Rezeptor **126** in der optimalen Geometrie zu fixieren müssen zwei der Ethylgruppen der Plattform in derselben oder oberhalb der Ebene der Benzolplattform liegen. Ist dies der Fall wird die Bindung des Anions an **126** durch die Plattformreste behindert. Die Methylgruppen der Plattform von **124** sind starr und können die Bindungsstelle des Rezeptors nicht gleichermaßen abschirmen. Aus diesem Umstand folgt die größere Komplexbildungskonstante von **124** im Vergleich zu den anderen Rezeptoren.

Der Rezeptor **130** bindet das 4-Hydroxybenzoat ebenfalls sehr gut mit einer Komplexbildungskonstante von 606 M^{-1} . Dieser hohe Wert kann nicht mit der vorhergehenden Argumentation erklärt werden. Man muss davon ausgehen, dass in diesem Fall die sterischen Effekte der Plattformmethylreste und die der Cyclohexylethylreste der Imidazoliumeinheit sich positiv ergänzen. Dies könnte zur Folge haben, dass der Rezeptor, sowohl durch die Plattform- als auch durch die Imidazolium-Substituenten, in eine für die Bindung von Anionen „perfekte“ Geometrie vororientiert wird, und dass die räumlich anspruchsvollen jedoch auch flexiblen Cyclohexylreste einen zusätzlichen, stabilisierenden Einfluss auf den Wirt-Gast-Komplex ausüben.

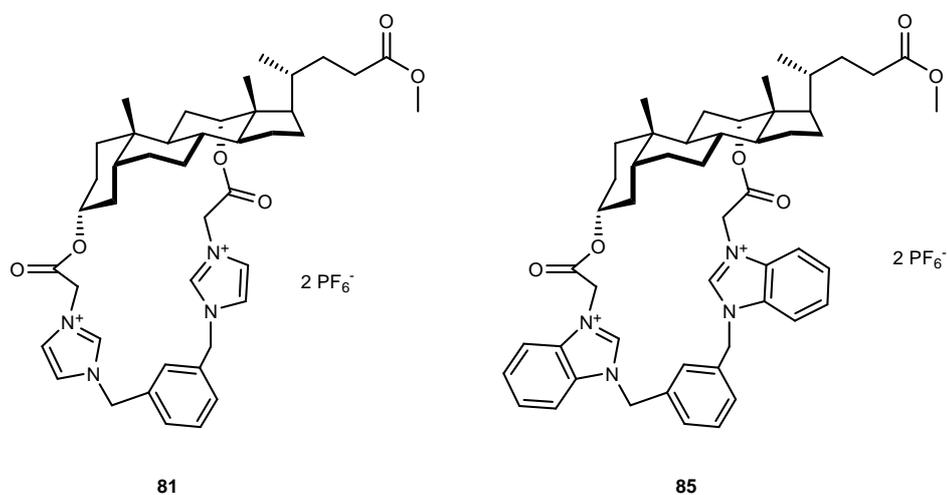
Der Rezeptor **132** bildet von den untersuchten Rezeptoren die stärksten Komplexe mit dem 4-Hydroxybenzoat. Dies ist auf das völlig andere Substitutionsmuster dieses Moleküls zurückzuführen. Erstens besitzt **132** an N^1 einen aromatischen 4-Hydroxyphenyl-Substituenten und keinen Alkyl-

oder Benzyl-Substituenten. Zweitens wurde der 4-Hydroxyphenylrest in 5-Position der anderen Rezeptoren durch einen 4-Nitrophenylrest ausgetauscht. Sicherlich hat die Veränderung des sterischen Anspruchs des Substituenten an N¹ einen positiven Einfluss auf die Komplexbildungskonstante, aber man muss davon ausgehen, dass der elektronenziehende Effekt der eingeführten Nitrogruppe ausschlaggebend für die hohe Wirt-Gast-Komplexstabilität ist. Durch die Nitrogruppe wird die positive Ladung der Imidazoliumeinheiten verstärkt, und dadurch erfahren Wirt und Gast stärkere Coulomb-Wechselwirkungen. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von *Kim et al.* beobachtet, als sie die beiden Imidazoliumsalze **93** und **94** verglichen (Abbildung 58).^[106]

Abbildung 58: Imidazoliumsalze **93** und **94** nach *Kim*.



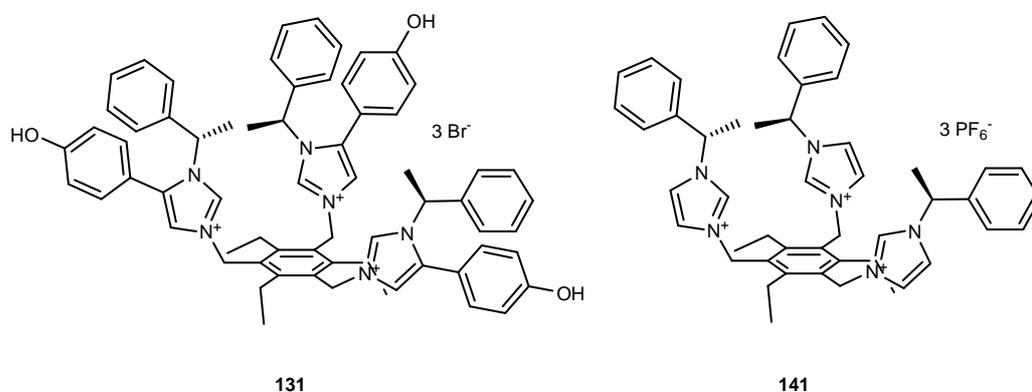
Für die Komplexierung von Chlorid in DMSO-*d*₆ wurde für **94** ein K_{ass} -Wert von $1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Durch die Einführung der Nitrogruppe in **93** konnte die Stärke der Komplexbildung erhöht werden und der Rezeptor **93** bindet Chlorid mit einer Komplexbildungskonstante von $4.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Ein anderes Beispiel für die Beeinflussung der Komplexbildungskonstanten durch die Modifizierung der Imidazoliumerkennungseinheit sind die Rezeptoren **81** und **85** nach *Pandey* (Abbildung 59).^{[113],[114]}

Abbildung 59: Pandey-Rezeptoren **81** und **85**.

Der Rezeptor **81** bindet Acetat mit einem K_{ass} -Wert von 470 M^{-1} in CDCl_3 . Durch Austauschen der Imidazoliumeinheit durch eine Benzimidazoliumeinheit im Rezeptor **85**, wurde die Komplexbildungskonstante für Acetat im selben Lösemittel auf 800 M^{-1} erhöht. Der Vergleich dieser beiden Rezeptoren mit den Rezeptoren **124–132** zeigt, besonders unter Berücksichtigung der verschiedenen Lösemittel, deren Konkurrenzfähigkeit und deren Potential durch weitere Derivatisierungen noch effektiver zu werden.

3.2.4. Chirale Erkennung

Zusätzlich zu den beschriebenen Experimenten wurde untersucht, ob mit den Rezeptoren **130** und **131**, die beide in der Lage sind Carboxylate zu komplexieren, chirale Erkennung möglich ist. Zu diesem Zweck wurden Titrationsexperimente durchgeführt, bei denen der Rezeptor **131** als Wirt eingesetzt wurde, und sowohl die (*R*)-, als auch die (*S*)-Mandelsäure als Gast verwendet wurde. Alle durchgeführten Experimente und anschließenden Auswertungen ergaben Komplexbildungskonstanten $< 5 \text{ M}^{-1}$, unabhängig davon welches Enantiomer der Mandelsäure titriert wurde. Um diese Ergebnisse erklären zu können wurde der Titrationsgrad dieser Messungen überprüft. Der Titrationsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der Konzentration des Wirt–Gast–Komplexes zu der Ausgangskonzentration des Wirtes ($p = [\text{WG}]/[\text{W}_0]$). Für die Titrationsen, die im gleichen Konzentrationsbereich durchgeführt wurden wie die anderen schon diskutierten Messungen, zeigte sich, dass der Titrationsgrad nur 1–10% betrug. Für die gesicherte Bestimmung von Komplexbildungskonstanten sollte der Titrationsgrad jedoch 20–80% betragen.^{[134],[135]} Durch die Verringerung der Konzentration der Wirt–Stamm–Lösung konnte der Titrationsgrad auf 2–20% erhöht werden. Daraus folgt, dass eine quantitative Bestimmung der schwachen Wirt–Gast–Wechselwirkungen mit NMR–Titrationen nicht möglich war, da die benötigten Wirt– und Gast–Konzentrationen eine korrekte und aussagekräftige Auswertung entsprechender NMR–Experimente unmöglich machten. Dennoch zeigt die schwache Wechselwirkung zwischen **131** und den Mandelsäureenantiomeren, dass die Modifizierung der Imidazoliumerkennungseinheit in 5-Position Einfluss auf die Anionenbindungseigenschaften des Rezeptors nehmen kann. Dies zeigt der Vergleich mit dem Rezeptor **141** (Abbildung 60), der von *Howarth* dargestellt wurde.^[117]

Abbildung 60: Vergleich der Rezeptoren **131** und **141**.

Obwohl sich beide Rezeptoren strukturell sehr ähnlich sind, bis auf den Substituenten an C-5 des Imidazoliumrings, zeigte **141** bei den von *Howarth* durchgeführten Experimenten keinerlei Bindung zu den eingesetzten (*R*)- und (*S*)-2-Aminopropionaten.

3.2.5. Überprüfung der Ergebnisse

Für die Validierung der eigenen Ergebnisse wurde für alle durchgeführten Titrationsgrad überprüft. Um Komplexbildungskonstanten verlässlich bestimmen zu können, sollte dieser Titrationsgrad einen Bereich von ungefähr 20–80% Komplexierung des Gastes betragen.^{[134],[135]} Die Titrationsgradüberprüfung für die durchgeführten Experimente ergab durchgehend einen Komplexierungswert von 15–95%. Die genauen Werte ausgewählter Beispiele können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

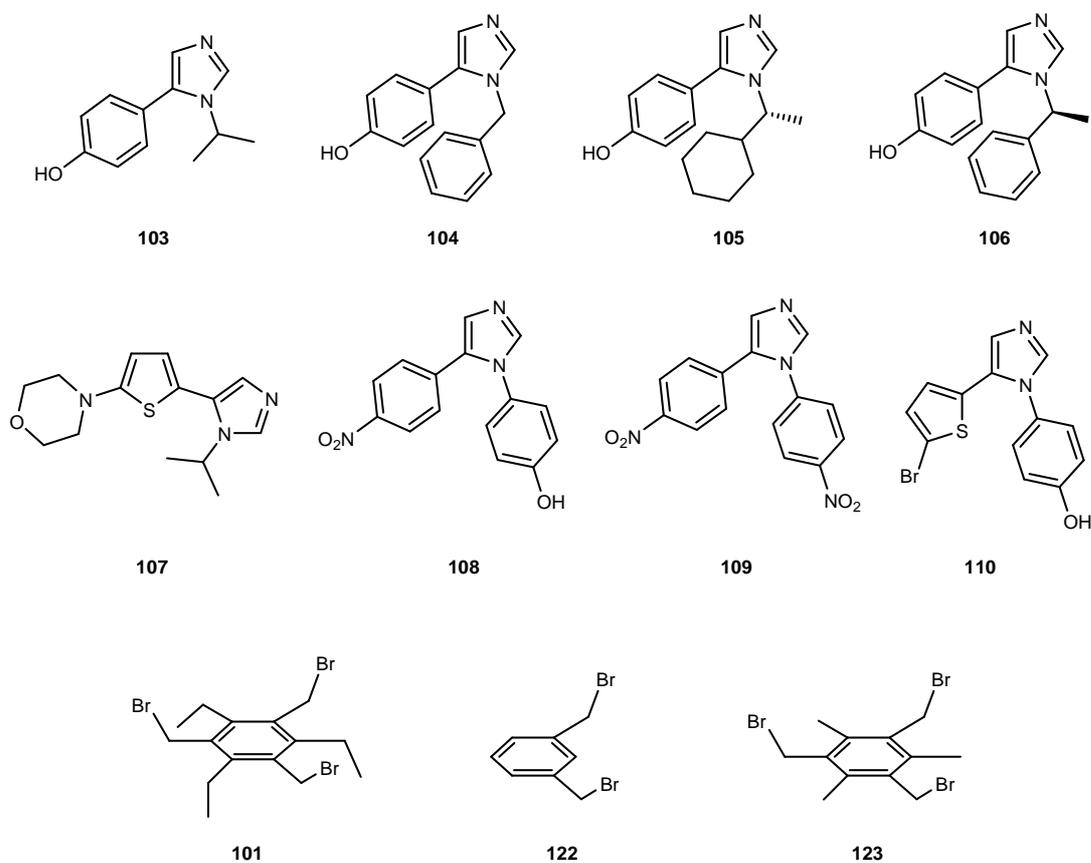
4. Zusammenfassung und Ausblick – Summary and Outlook

4.1. Zusammenfassung

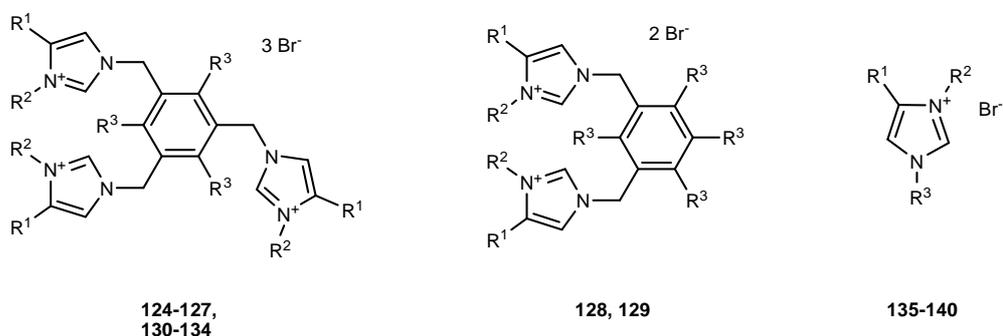
In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, Anionenrezeptoren effektiv zu synthetisieren, indem ein modularer Aufbau aus Erkennungseinheit und Rezeptorplattform verfolgt wird. Die Verwendung von Imidazolen, die mit Plattformen alkyliert werden können, stellte sich dabei als ideal heraus. Dies ist in der Tatsache begründet, dass sowohl die Plattformen, als auch die Imidazole separat dargestellt werden konnten, und somit ein „Baukasten“ erzeugt wurde, in dem die unterschiedlichsten Imidazole und Plattformen vorhanden waren. Diese konnten dann im letzten Syntheseschritt beliebig zu den eigentlichen Rezeptoren kombiniert werden.

4.1.1. Präparative Befunde

Die Imidazole **103–110** wurden ausgehend von verschiedenen Amininen und Benzaldehydderivaten nach der Methode von *A. M. van Leusen* hergestellt (Schema 13). Die Wahl dieser Methode erlaubte einen breiten Zugang zu unterschiedlichst substituierten Imidazolen und war aus diesem Grund ideal, um eine Bibliothek von Imidazolen anzulegen. Die Benzol-basierten Plattformen **101** und **123** konnten entsprechend Literaturangaben in guten Ausbeuten dargestellt werden.

Schema 13: Imidazole **103–110** und die Benzol-basierten Plattformen **101**, **122** und **123**.

Obwohl mit den selbst hergestellten Benzolderivaten **101** und **123** und dem käuflich erworbenen Benzol **122** „nur“ drei Plattformen in dieser Arbeit verwendet wurden, konnten durch die Kombination dieser und der beiden Alkylierungsmittel Iodmethan und 4-Nitrobenzylbromid mit den zuvor hergestellten Imidazolen **103–110** 17 bisher literaturunbekannte Imidazoliumsalze **124–140** dargestellt werden. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnten auch fast alle dieser potentiellen Rezeptoren in guten Ausbeuten dargestellt werden (Tabelle 21).

Tabelle 21: Substitutionsmuster der Imidazoliumsalze **124–140** und Ausbeuten der Imidazoliumsalzsynthesen.

Imidazoliumsalz	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
124	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Me	87%
125	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Me	90%
126	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Et	86%
127	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Et	96%
128	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	H	74%
129	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	H	95%
130	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	Et	86%
131	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)-1-Ph-C ₂ H ₄	Et	88%
132	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	Et	80%
133	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Et	79%
134	5-Brom-2-thienyl	4-OH-C ₆ H ₄	Et	35%
135	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Me	91%
136	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Me	71%
137	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂	98%
138	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	Me	77%
139	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	Me	82%
140	5-Morpholino-2-thienyl	<i>i</i> -Pr	Me	n.b.

Besonders interessant macht diese Rezeptoren die Tatsache, dass sie alle Substituenten in 5-Position des Imidazols tragen, und somit im Vergleich zu literaturbekannten Systemen einen Substituenten mehr aufweisen, durch den die Bindungseigenschaften des Rezeptors optimiert werden können.

4.1.2. Ergebnisse der supramolekularen Untersuchungen

Für die Untersuchung der Imidazoliumsalze **124–132** auf ihre Fähigkeit hin Anionen zu binden, wurden verschiedene ¹H-NMR-Titrations durchgeführt. Mit Hilfe dieser wurde zunächst das Bindungsmodell, entsprechend dem die Rezeptoren **124–132** Anionen binden, bestimmt. Dieses ergab sich zu einem Wirt-Gast-Bindungsverhältnis von 1:1, mit einer vorhergehenden Selbstaggregation des Rezeptors. Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K_{ass} der Anionenbindung war also zunächst die Bestimmung der K_{SA} -Werte der Selbstaggregation der unterschiedlichen Rezeptoren notwendig. Tabelle 22 gibt die bestimmten K_{SA} -Werte wieder.

Tabelle 22: Komplexbildungskonstanten K_{SA} der Selbstaggregation der Rezeptoren **124–132**.

Rezeptor	124	125	126	127	128	129	130	131	132
$K_{\text{SA}} [\text{M}^{-1}]$	174	399	261	1033	31	39	511	227	835
Fehler	78	66	63	126	11	7	118	113	533

Der Vergleich der K_{SA} -Werte zeigt, dass die Rezeptoren **128** und **129** eine deutlich geringere Selbstaggregation aufweisen, als die übrigen Rezeptoren. Dies zeigt den Einfluss, den sowohl die Anzahl der Imidazoliumeinheiten im Rezeptor, als auch die Substituenten der Plattform, auf die Selbstaggregation haben.

Mit den Daten, die bei der Bestimmung der Selbstaggregation erhalten wurden, konnten die Komplexbildungskonstanten für die Bindung von Anionen durch die Rezeptoren **124–132** ermittelt werden. Zunächst wurde mit dem Rezeptor **127** ein Gastscreening durchgeführt, bei dem unterschiedliche Carboxylate komplexiert wurden. In Tabelle 23 sind die erhaltenen K_{ass} -Werte zusammengefasst.

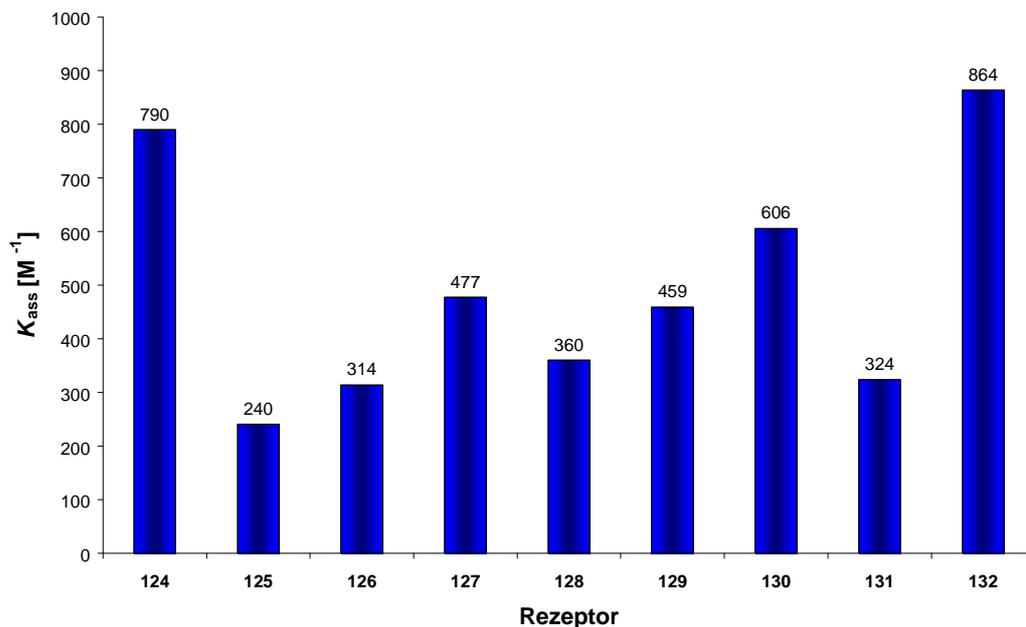
Tabelle 23: K_{ass} -Werte des Gastscreenings.

Gast	K_{ass} [M^{-1}]
4-Methoxybenzoesäure	701 ± 94
4-Hydroxybenzoesäure	477 ± 48
Benzoessäure	579 ± 67
4-Nitrobenzoesäure	330 ± 34
Nicotinsäure	410 ± 26
<i>R</i> -Mandelsäure	206 ± 13

Die Ergebnisse dieses Screenings zeigten, dass die aromatischen Carboxylate deutlich stärker von Rezeptoren wie **127** gebunden werden als aliphatische Carboxylate. Unter den Benzoessäurederivaten lässt sich die Komplexstabilität zumindest teilweise mit den +I- und -I-Effekten der Substituenten der Benzoessäuren korrelieren.

Für die weiteren Untersuchungen wurde als Gast die 4-Hydroxybenzoesäure gewählt. Durch weitere Titrationsexperimente wurden die K_{ass} -Werte für die Komplexierung dieser Benzoessäure durch die Rezeptoren **124–132** bestimmt (Abbildung 61).

Abbildung 61: Vergleich der K_{ass} -Werte für die Komplexierung des 4-Hydroxybenzoats durch die Rezeptoren **124–132**.



Die beiden Rezeptoren **124** und **132** binden 4-Hydroxybenzoat im Vergleich zu den übrigen Rezeptoren deutlich stärker. Im Falle des Rezeptors **124** liegt dies an den sich anscheinend positiv ergänzenden sterischen Effekten der Substituenten, sowohl der Plattform, als auch der Imidazoliumeinheit. Der Vergleich der Rezeptoren **125–131** zeigt deutlich, dass durch Variation der Plattform- und Imidazol-Substituenten das Komplexierungsverhalten des Rezeptors geändert werden kann. Durch die systematische Änderung von Substituenten ist eine Feintuning der Komplexbildungseigenschaften eines Rezeptors möglich. Der Rezeptor **132** unterscheidet sich im Substitutionsmuster der Imidazoliumeinheit deutlich von den übrigen Rezeptoren. Dennoch zeigt der Vergleich seines K_{ass} -Wertes mit denen der übrigen Rezeptoren, dass nicht nur sterische Effekte von Substituenten die Fähigkeit eines Rezeptors Anionen zu binden, beeinflussen, sondern auch elektronische Effekte genutzt werden können, um die Effektivität von Rezeptoren zu steigern.

4.2. Ausblick

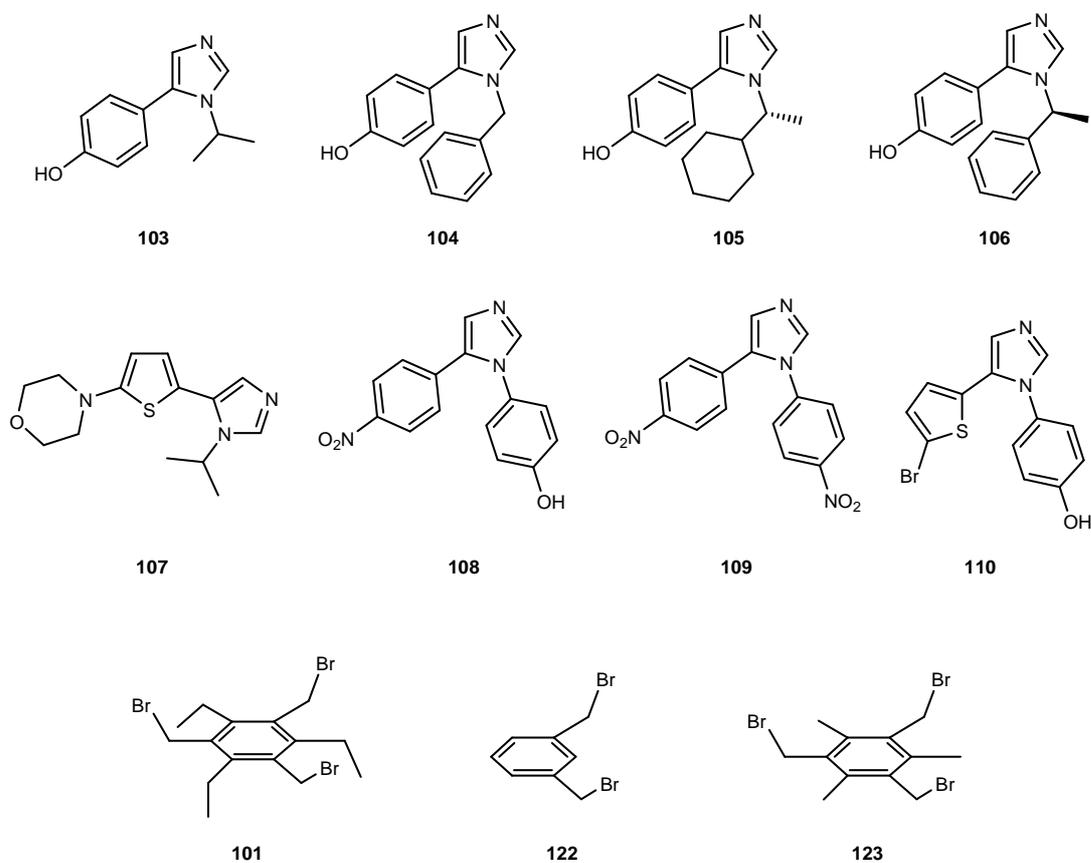
Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung der Imidazolsynthese nach *A. M. van Leusen* ein breiter Zugang zu Imidazolen möglich ist, die dann durch Alkylierung mit verschiedenen Plattformmolekülen zu effektiven Anionenrezeptoren umgesetzt werden können. Durch die Kombination von nur drei Plattformbausteinen mit sieben unterschiedlichen Imidazolen wurde bereits eine breite Palette von unterschiedlichen Anionenrezeptoren hergestellt. Diese Ergebnisse belegen die Richtigkeit der Hypothese, dass durch Etablierung eines „Anionenrezeptor-Baukastens“ schnell effektive Wirtmoleküle für nahezu jedes Anion dargestellt werden können. In Folge dessen birgt die Erweiterung des in dieser Arbeit begonnenen Systems interessante Synthesziele für die Zukunft. Lohnenswert ist natürlich die Synthese weiterer Imidazole, um den Substituenten in 5-Position des Imidazols weiter zu variieren und vielleicht weitere funktionelle Gruppen in die Rezeptoren zu integrieren. Großer Forschungsbedarf besteht auf dem Gebiet der Plattformbausteine. Diese müssen, um wirklich für die unterschiedlichsten Anionen Rezeptoren darstellen zu können, in mehreren Punkten variiert werden. Zum einen muss die Auswirkung der Anzahl der Anknüpfungspunkte für die Erkennungseinheiten auf die Komplexstabilität noch genauer untersucht werden, um unter Umständen die Anzahl der Erkennungseinheiten im Rezeptor zu erhöhen. Um ein Beispiel zu geben, wäre für die Komplexierung von Dicarboxylaten ein Rezeptor mit vier Imidazoliumeinheiten in korrekter geometrischer Anordnung wünschenswert. Da die in dieser Arbeit und auch in der Literatur häufig verwendete Benzol-Plattform aufgrund ihrer Größe nur für die Bindung kleiner Anionen geeignet ist, müssen des Weiteren unterschiedlich große Plattformen dargestellt werden, um den räumlichen und geometrischen Anforderungen der Bindung verschiedenster Anionen in Zukunft gerecht zu werden.

4.3. Summary

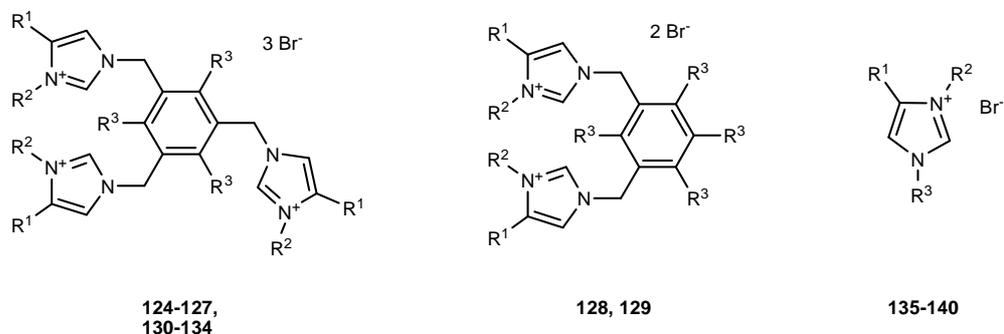
This work has shown an effective way of synthesizing anion receptors by building up the receptor via the combination of a recognition unit with a platform molecule. The use of imidazoles, which were alkylated with platform molecules, turned out to be suitable for that purpose. This resulted from the fact, that both the imidazoles and the platform molecules could be synthesized separately. In this manner a “construction kit” consisting of various imidazoles and platforms, was established. In the last step of the synthesis, these two building blocks could be combined to the receptor molecules in good yields.

4.3.1. Preparative results

The imidazoles **103–110** were synthesized, starting from different amines and benzaldehyde derivatives, by the method of *A. M. van Leusen* (Scheme 14). This protocol gave access to a variety of imidazoles with a various substitution pattern, and therefore this method was ideal for building up a library of imidazoles. The benzene based platforms were prepared according to literature.

Scheme 14: Imidazoles **103–110** and benzene based platforms **101**, **122** and **123**.

Although just the three platform molecules **101**, **122**, **123**, iodomethane and 4-nitrobenzyl bromide were used in this work, it was possible to prepare 17 new imidazolium salts **124–140** by the combination of these alkylating agents and the imidazoles **103–110**. After optimizing the reaction conditions all imidazolium salts were obtained in good yields (Table 24).

Table 24: Substitution pattern of the imidazolium salts **124–140** and yields of their synthesis.

Imidazolium salt	R ¹	R ²	R ³	Yield
124	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Me	87%
125	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Me	90%
126	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Et	86%
127	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Et	96%
128	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	H	74%
129	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	H	95%
130	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	Et	86%
131	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>S</i>)-1-Ph-C ₂ H ₄	Et	88%
132	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	Et	80%
133	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Et	79%
134	5-Brom-2-thienyl	4-OH-C ₆ H ₄	Et	35%
135	4-OH-C ₆ H ₄	<i>i</i> -Pr	Me	91%
136	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	Me	71%
137	4-OH-C ₆ H ₄	Ph-CH ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂	98%
138	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	4-OH-C ₆ H ₄	Me	77%
139	4-OH-C ₆ H ₄	(<i>R</i>)-1-Cy-C ₂ H ₄	Me	82%
140	5-Morpholino-2-thienyl	<i>i</i> -Pr	Me	n.b.

A special feature of these receptors is the substituent in 5-position. In comparison to most literature known receptor molecules, these new receptors have an additional substituent enabling the optimization of their binding properties upon its variation.

4.3.2. Results of the supramolecular investigations

For the investigation of binding properties of the imidazolium salts **124–132** ¹H-NMR-titrations were performed. For receptors **124–132** the binding stoichiometry receptor to anion was determined to be 1:1. Selfaggregation of the receptors was taken into account during the data analysis using the values K_{SA} as shown in Table 25. This enabled the accurate evaluation of the binding constants K_{ass} towards various anions as summarized in Table 26.

Table 25: Binding constants K_{SA} for selfaggregation of the receptors **124–132**.

Receptor	124	125	126	127	128	129	130	131	132
K_{SA} [M^{-1}]	174	399	261	1033	31	39	511	227	835
Deviation	78	66	63	126	11	7	118	113	533

The comparison of the K_{SA} -values shows, that the receptors **128** and **129** have a much smaller selfaggregation than the other receptors. This proves a strong influence of platform substituents and number of imidazolium units on the selfaggregation process.

Having evaluated the K_{SA} -values for selfaggregation, the binding constants for complexation of anions by the receptors **124–132** could be determined. First a guest screening including several carboxylates was performed with the receptor **127** as a model compound.

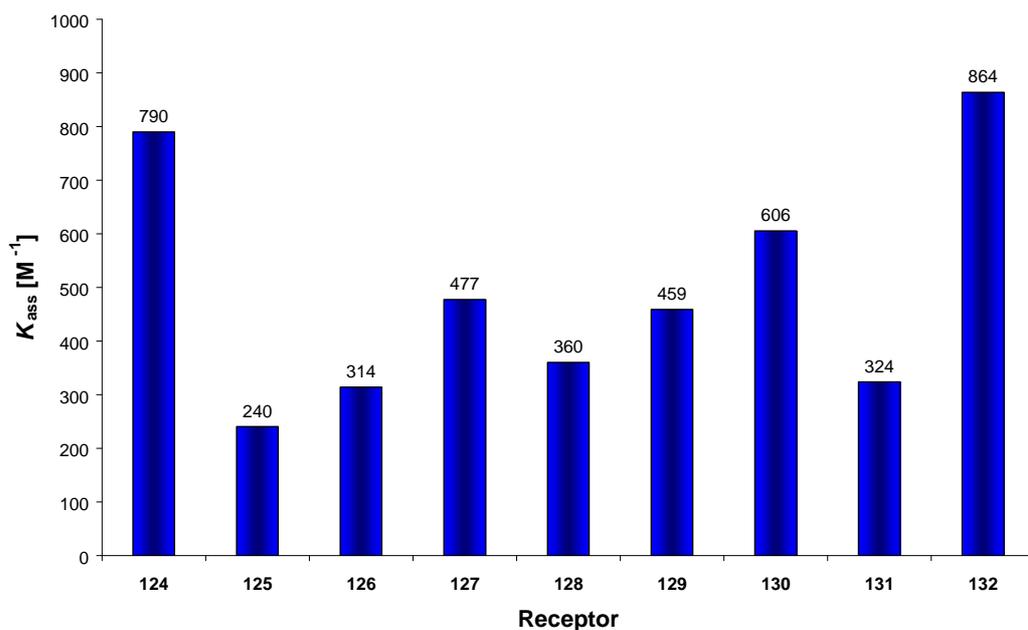
Table 26: K_{ass} -values for the guest screening.

Guest	K_{ass} [M^{-1}]
4-methoxybenzoic acid	701 ± 94
4-hydroxybenzoic acid	477 ± 48
benzoic acid	579 ± 67
4-nitrobenzoic acid	330 ± 34
nicotinic acid	410 ± 26
<i>R</i> -mandelic acid	206 ± 13

These results emphasize the fact, that aromatic carboxylates were bound much stronger by receptors as **127** than aliphatic carboxylates. Looking at the different benzoic acids, the complex stability can be correlated partially with the +I- and -I-effects of the acid substituents.

For further investigations 4-hydroxybenzoic acid was chosen as a guest. The K_{ass} -values for the complexation of this benzoic acid by the receptors **124–132** were determined by additional titration experiments (Figure 62).

Figure 62: Comparison of K_{ass} for complexation of 4-hydroxybenzoate by **124–132**.



The receptors **124** and **132** bind 4-hydroxybenzoate much stronger than the other receptors. In case of **124** it seems to be the result of a positive addition of steric effects of both the imidazolium and the platform substituents. A comparison of the receptors **125–131** shows clearly, that the binding abilities of a receptor are changeable by variation of platform- and imidazolium substituents. A systematic variation of substituents leads to a fine tuning of binding properties. The substitution pattern of **132** is different to that of the other receptors. The comparison of his K_{ass} with the others shows, that not only sterical, but also electronic effects influence the binding properties. Therefore they can also be used for increasing the efficiency of anion receptors.

4.4. Outlook

The imidazole synthesis of *A. M. van Leusen* was proven to offer a wide access towards imidazoles of various types. These imidazoles can be alkylated with different platform molecules to prepare effective anion receptors. By using just three platform building blocks and combining them with seven imidazoles a range of different anion receptors was established. These results verify the hypothesis, that by creating an “anion receptor construction kit”, host molecules for nearly any anion are easily and fast accessible. The extension of this system offers many new synthetic targets for the future. Worthwhile is the synthesis of different imidazoles. Especially variation of substituents in 5-position of the imidazole unit is interesting, because of the possibility to add new functionalities to the receptors. Especially on the platforms a lot of synthesis had to be done. Influence of imidazolium unit number on the complex stability has to be investigated more accurate. Perhaps this number has to be increased to form more stable complexes. For example, for the effective complexation of dicarboxylates a receptor with four recognition units in perfect geometry would be desirable. Due to their size, the benzene based platforms used in this work as well as frequently in the literature is only applicable for small anions. Therefore, platform molecules of different size and shape have to be prepared to meet all requirements in size and geometry of different anions.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Vorbemerkungen

5.1.1. Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen in Zusammenhang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Anwendung der Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon in der Reinheitsstufe 4.6 (entspricht 99.996%) der Fa. MTI. Die Vakuumanlage war über eine Kühlfalle an eine zweistufige Drehschieberpumpe (Vacuubrand RD4, 4.3 m³/h) angeschlossen und erreichte ein Endvakuum von 10⁻³ mbar. Das Trocknen von Lösemitteln erfolgte nach Standardmethoden.^[136] Zur dünnschichtchromatographischen Reaktionsverfolgung wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien der Fa. Macherey-Nagel (Alugram® Sil G/UV254) und Merck (Kieselgel 60 F254) verwendet. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung. Alle zur Synthese verwendeten Chemikalien und Reagenzien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5.1.2. Analysenmethoden

^1H -NMR-Spektroskopie	Bruker, DRX 400 (400.13 MHz) Bruker, DRX 500 (500.14 MHz)
^{13}C -NMR-Spektroskopie	Bruker, DRX 400 (100.62 MHz) Bruker, DRX 500 (125.77 MHz)
IR-Spektroskopie	Bruker, IFS 113 v
EI-/CI-MS	Finnigan MAT, SSQ-7000
ESI-MS	Thermo Finnigan LTQ FT
MALDI-TOF	Bruker, Daltonics Reflex III
Schmelzpunkt	Büchi, Melting Point B540
Drehwert	Perkin-Elmer, 241 Polarimeter
Elementaranalyse	Heraeus, CHN-O-Rapid elementar, vario MICRO cube

NMR: Alle Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf die δ -Skala (ppm), die Auswertung erfolgte nach 1. Ordnung. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, am NMR-Spektrometer DRX 400 bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt. Als interner Standard für die ^1H -NMR-Spektren wurde bei Messungen in CDCl_3 Tetramethylsilan (TMS, ppm = 0.00) verwendet. Bei Messungen in $\text{MeOD-}d_4$, und $\text{DMSO-}d_6$ wurden die Spektren auf die Lösemittelsignale kalibriert [δ_{H} ($\text{MeOD-}d_4$) = 3.31 ppm, δ_{H} ($\text{DMSO-}d_6$) = 2.50 ppm]. Im Falle der ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich die Daten auf das Lösemittel [δ_{C} (CDCl_3) = 77.00 ppm, δ_{C} ($\text{MeOD-}d_4$) = 49.30 ppm, δ_{C} ($\text{DMSO-}d_6$) = 39.70 ppm]. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, dd = Dublett vom Dublett, bs = breites Singulett. Zur genaueren Charakterisierung wurden

zusätzlich H/H-Korrelations-, C/H-Korrelations-, DEPT135-, sowie in ausgewählten Fällen ROESY-, NOESY- und HMBC-Spektren aufgenommen.

IR: Die Intensitäten der IR-Banden wurden wie folgt gekennzeichnet: s = stark, m = mittel, w = schwach.

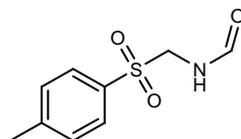
Massenspektren: MALDI-TOF, CI- und EI-Spektren wurden in der Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm aufgenommen. Als Matrix für MALDI-TOF wurde DHB (Dihydroxybenzoat) verwendet. In allen Fällen stimmt das beobachtete Isotopenmuster mit dem theoretisch berechneten überein. Hochaufgelöste ESI-Spektren wurden an der LMU München (Dr. Spahl) durchgeführt. Elektrospray Ionisation (ESI) Messungen wurden an einer IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf durchgeführt (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland). Die Spraykapillarenspannung betrug 4 kV, die Heizkapillarentemperatur 200 °C und der Stickstoff Schießgasfluß 40 Einheiten.

Schmelzpunkte: Sämtliche Werte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden in der Sektion Analytik und im Institut für Organische Chemie 1 der Universität Ulm durchgeführt.

5.2. Synthese von Ausgangsverbindungen

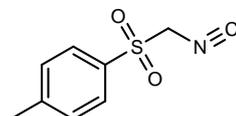
5.2.1. *N*-(*p*-Tolylsulfonylmethyl)formamid (142)



Durchführung:^[128] Natrium-*p*-toluolsulfinat (50.0 g, 0.28 mol), Paraformaldehyd (25.2 g, 0.84 mol), Formamid (50.4 g, 44.8 mL, 1.12 mol) und Ameisensäure (53 mL) wurden vermischt und 2 h bei 90 °C erhitzt. Dabei gingen die Feststoffe nach und nach in Lösung. Anschließend wurde die entstandene Lösung auf eine Eis/Kochsalzmischung, aus 500 g Eis und 50 g Kochsalz, gegossen. Die erhaltene Suspension wurde für 2 h gerührt. Anschließend wurde der erhaltene farblose Feststoff über eine Glasnutsche abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute	47.1 g (220 mmol, 84%; Lit. ^[128] 90%).
Schmp.	107–108 °C (Lit. ^[128] 104–107 °C).
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , Me ₄ Si): δ_{H} = 2.45 (3 H, s, CH ₃), 4.72 (2 H, d, J = 6.9 Hz, CH ₂), 7.13 (1 H, bs, NH), 7.37 (2 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 7.80 (2 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 8.09 (1 H, s, CHO) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , Me ₄ Si): δ_{C} = 21.67 (CH ₃), 58.75 (CH ₂), 128.61, 129.80, 133.33, 145.68 (ArC), 160.65 (CHO) ppm.
IR	(KBr): ν_{max} = 3257m (N–H); 3050m, 2990w, 2926w (C–H); 1669s (C=O); 817s (Ar–H) cm ⁻¹ .
MS	(CI): Gef.: m/z = 214 ([M + H] ⁺ , 20%). Ber. für C ₉ H ₁₂ NO ₃ S ⁺ : 214.
CHN	Gef.: C, 50.17%; H, 5.20%; N, 6.51%. Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₃ S (213.25): C, 50.69%; H, 5.20%; N, 6.57%.

5.2.2. *p*-Toluolsulfonylmethylisocyanid (102)



Durchführung:^[128] *N*-(*p*-Tolylsulfonylmethyl)formamid (45.0 g, 210 mmol) wurde in Triethylamin (98 mL), THF_(abs) (105 mL) und Diethylether_(abs) (42 mL) suspendiert und mittels einer Eis/Kochsalzmischung auf -5–0 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von Phosphorylchlorid (38.3 g, 22.9 mL, 0.25 mol) in THF_(abs) (28 mL) langsam zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionslösung bei -5–0 °C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min bei gleicher Temperatur gerührt. Dann wurde in Eiswasser (ca. 2 L) gegossen und weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, anschließend in Dichlormethan (300 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Danach wurde die Dichlormethan-Lösung unter kräftigem Rühren in Hexan (500 mL) gegossen. Der ausgefallene hellbeige Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Ausbeute 30.8 g (160 mmol, 79%; Lit.:^[128] 95%).

Schmp 110–111 °C (Lit.:^[128] 112–114 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{H}} = 2.43$ (3 H, s, CH₃), 4.52 (2 H, s, CH₂), 7.38 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH), 7.82 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH) ppm.

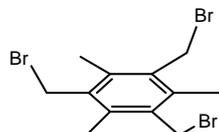
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 21.78$ (CH₃), 61.01 (CH₂), 129.37, 130.31, 131.90, 146.86 (ArC), 165.80 (C≡N) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3388\text{w}$; 3004s, 2947s (C–H); 2590w, 2515w, 2414w, 2314w; 2153s (N≡C); 813s (Ar–H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 196$ ([M + H]⁺, 20%). Ber. für C₉H₁₀NO₂S⁺ : 196.

CHN Gef.: C, 54.86%; H, 4.66%; N, 7.04%. Ber. für C₉H₉NO₂S (195.24): C, 55.37%; H, 4.65%; N, 7.17%.

5.2.3. 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (123)



Durchführung:^[130] Mesitylen (12.0 g, 13.8 mL, 100 mmol) und Paraformaldehyd (10.0 g, 0.330 mol) wurden in Eisessig (55 mL) vorgelegt. Nach Zugabe von HBr in Eisessig (33%-ig, 70 mL) wurde die Mischung für 21 h bei 100 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Wasser (100 mL) gegossen. Das dabei ausgefallene Produkt wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute 31.9 g (80.0 mmol, 80%; Lit.:^[130] 91%).

Schmp 183–184 °C (Lit.:^[130] 186 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{H}} = 2.39$ (9 H, s, CH₃), 4.50 (6 H, s, CH₂) ppm.

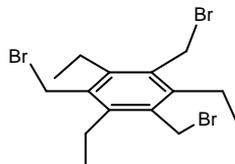
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 15.38$ (CH₃), 29.88 (CH₂), 133.25, 137.88 (ArC) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3035\text{w}, 2990\text{w}, 2920$ (C–H); 1203s; 570s (C–Br) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 319$ ([M – HBr + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₂H₁₇Br₂⁺: 319.1.

CHN Gef.: C, 36.12%; H, 3.90%. Ber. für C₁₂H₁₅Br₃ (398.96): C, 36.13%; H, 3.79%.

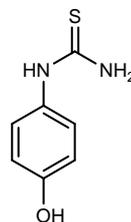
5.2.4. 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triethylbenzol (101)



Durchführung:^[131] Zinkpulver (2.50 g, 38.0 mmol) wurde in Eisessig (25 mL) vorgelegt. Dann wurde HBr in Eisessig (33%-ig, 25 mL) unter kräftigem Rühren über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde solange gerührt, bis alles Zinkpulver gelöst war. Anschließend wurden Triethylbenzol (5.00 g, 5.80 mL, 31.0 mmol), Paraformaldehyd (10.0 g, 330 mmol) und erneut HBr in Eisessig (33%-ig, 75 mL) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 90 °C erhitzt. Anschließend ließ man auf RT abkühlen. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

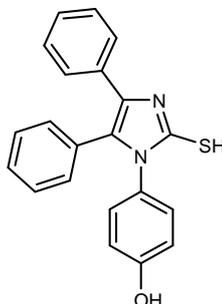
- Ausbeute** 7.78 g (17.6 mmol, 57%; Lit.:^[131] 60–70%).
- Schmp** 172–173 °C (Lit.:^[137] 169–170 °C).
- ¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{H}} = 1.34$ (9 H, t, $J = 7.6$ Hz, CH₃), 2.94 (6 H, q, $J = 7.6$ Hz, CH₂), 4.58 (6 H, s, CH₂) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 15.59$ (CH₃), 22.73 (CH₂) 28.53 (CH₂), 132.65, 144.99 (ArC) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3051\text{w}, 3007\text{w}, 2964\text{w}, 2930\text{w}, 2904\text{w}, 2871\text{w}$ (C–H); 1448w; 1200s; 581s (C–Br) cm⁻¹.
- MS** (CI): Gef.: $m/z = 361$ ([M – HBr + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₅H₂₂Br₂⁺: 361.
- CHN** Gef.: C, 40.81%; H, 4.75%. Ber. für C₁₅H₂₁Br₃ (441.0): C, 40.85%; H, 4.80%.

5.2.5. 1-(4-Hydroxyphenyl)thioharnstoff (97)



Durchführung:^[120] In einem Rundkolben (250 mL) wurde 4-Hydroxyanilin (10.8 g, 99.0 mmol) vorgelegt. Es wurde solange 1 M Salzsäure zugegeben, bis alles 4-Hydroxyanilin gelöst und in sein Hydrochlorid überführt war. Dann wurde bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde KSCN (35 g, 36.0 mmol) zugesetzt. In der Hitze wurde mit gerade soviel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Diese Reaktionslösung wurde solange unter Rückfluss erhitzt, bis das Produkt ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute	12.8 g (76.0 mmol, 76%).
Schmp	214–216 °C (Lit.: ^[120] 214 °C, Zers.).
¹H-NMR	(400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.72$ (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.06 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 9.34 (1 H, s, OH), 9.36 (1 H, s, NH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 115.43, 126.06, 129.95$ (ArC), 155.05 (COH), 181.05 (C=S) ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3406\text{s}$ (O–H); 3307s, 3195 (N–H); 3024m (C–H); 1623s, 1538s, 1507s, 1479m; 1225 (C–O); 809w (Ar–H) cm^{-1} .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 169$ (M + H ⁺ , 100%). Ber. für C ₇ H ₉ N ₂ OS ⁺ : 169.0.
CHN	Gef.: C, 50.26%; H, 4.65%; N, 16.62%. Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ OS (168.22): C, 49.98%; H, 4.79%; N, 16.65%.

5.2.6. 4-(2-Mercapto-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-1-yl)phenol (98)

Durchführung:^[121] In einem Mörser wurden die drei Komponenten 1-(4-hydroxyphenyl)thioharnstoff (6.00 g, 35.7 mmol), Benzoin (7.60 g, 35.8 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (ca. 2 g) gut miteinander vermischt. Anschließend wurden sie solange in einem Rundkolben auf ca. 200 °C erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte und die Schmelze erstarrt war. Nach Abkühlen auf RT wurde in Methanol (130 mL) suspendiert und über eine Glasnutsche abfiltriert. Der erhaltene gelbliche Feststoff wurde mit Methanol farblos gewaschen.

Ausbeute 4.07 g (11.8 mmol, 33%; Lit.:^[121] 67%).

Schmp 349–350 °C (Lit.:^[121] 350–352°C).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.67$ (2 H, d, $J = 7.6$ Hz, ArH), 7.00 (2 H, d, $J = 7.6$ Hz, ArH), 7.14–7.17 (2 H, m, ArH), 7.23–7.30 (8 H, m, ArH), 9.61 (1 H, s, OH), 12.89 (1 H, bs, SH) ppm.

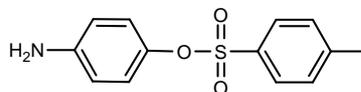
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 114.98, 124.53, 126.52, 127.46, 127.58, 128.13, 128.37, 128.38, 128.55, 128.82, 130.02, 130.83$ (ArC), 156.88 (COH), 163.13 (CSH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3408\text{w}$ (O–H); 3054w, 2926w (C–H); 1515m, 1489w; 1264w, 1220w (C–O und C–S); 775w, 691w (Ar–H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 345$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}^+$: 345.1.

CHN Gef.: C, 73.46%; H, 4.69%; N, 8.07%. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (344.43): C, 73.23%; H, 4.68%; N, 8.13%.

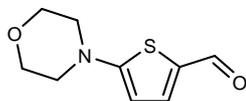
5.2.7. 4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonat (120)



Durchführung:^[127] Eine Lösung aus Tosylchlorid (19.5 g, 102 mmol) und Triethylamin (20.6 g, 27.2 mL, 204 mmol) in Dichlormethan (120 mL) wurde langsam zu einer Suspension aus 4-Hydroxyanilin (10.0 g, 91.6 mmol) in Dichlormethan (280 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min bei RT gerührt. Dann wurde zweimal mit verdünnter Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute	15.2 g (57.7 mmol, 63%; Lit.: ^[127] 70%).
Schmp	143–144 °C (Lit.: ^[127] 140–141 °C).
¹H-NMR	(400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 2.41$ (3 H, s, CH ₃), 5.19 (2 H, s, NH ₂), 6.43 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 6.61 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.44 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH), 7.67 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 21.01$ (CH ₃), 113.77, 122.33, 128.09, 129.86, 131.62, 138.86, 145.16, 147.73 (ArC) ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3439\text{w}$, 3369w (N–H); 3063w (C–H); 1331m, 1196m, 1179m (S–O); 861m, 834m, 817m (Ar–H) cm ⁻¹ .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 264$ (M + H ⁺ , 65%). Ber. für C ₁₃ H ₁₄ NO ₃ S ⁺ : 264.1.
CHN	Gef.: C, 59.34%; H, 4.95%; N, 5.23%. Ber. für C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ S (263.31): C, 59.30%; H, 4.98%; N, 5.32%.

5.2.8. 5-Morpholinothiophen-2-carbaldehyd (119)



Durchführung:^[126] Eine Suspension aus 5-Brom-2-thiophencarbaldehyd (1.76 g, 1.00 mL, 9.21 mmol), Morpholin (2.40 g, 2.40 mL, 27.6 mmol) und Wasser (40 mL) wurde für 10 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei schied sich ein braunes Öl ab, das abpipettiert wurde. Beim Abkühlen der entstandenen Lösung kristallisierte das Produkt nadelförmig aus. Es wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, und der erhaltene Feststoff wurde aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 0.91 g (4.61 mmol, 51%; Lit.:^[126] 94%).

Schmp 129–130 °C (Lit.:^[138] 125–127 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{H}} = 3.33$ (4 H, t, $J = 5.0$ Hz, CH₂), 3.85 (4 H, t, $J = 5.0$ Hz, CH₂), 6.15 (1 H, d, $J = 4.4$ Hz, Thiophen-H), 7.52 (1 H, d, $J = 4.4$ Hz, Thiophen-H), 9.67 (1 H, s, CHO) ppm.

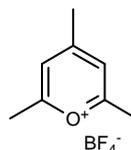
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 49.52$ (CH₂N), 65.84 (CH₂O), 104.56, 128.26, 139.53, 167.89 (Thiophen-C), 180.78 (CHO) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3422\text{w}$ (N-H); 2970w, 2923w, 2866w, 2811w (C-H); 1641w (C=O); 1113w, 1070w (C-O-C) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 198$ ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₉H₁₂NO₂S⁺: 198.05.

CHN Gef.: C, 54.70%; H, 5.58%; N, 7.00%. Ber. für C₉H₁₁NO₂S (197.25): C, 54.80%; H, 5.62%; N, 7.10%.

5.2.9. 2,4,6-Trimethylpyrylium-tetrafluoroborat (143)

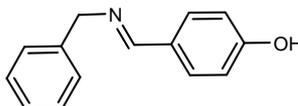


Durchführung:^[139] Einer Mischung aus Essigsäureanhydrid (54 g, 0.53 mol, 50 mL) und *tert*-Butanol (3.10 g, 0.04 mol, 4 mL) wurde langsam Tetrafluorborsäure (48%-ig in Wasser) (10 mL) zugetropft, so dass die Temperatur der Reaktionsmischung 100 °C erreichte. Nach beendeter Zugabe wurde auf 5 °C abgekühlt. Dabei fiel das Produkt aus. Durch Zugabe von Diethylether (100 mL) wurde die Ausfällung vervollständigt. Das Produkt wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und anschließend aus einem Lösemittelgemisch Ethanol/Methanol (1:1), versetzt mit wenigen Tropfen Tetrafluorborsäure (48%-ig in Wasser), umkristallisiert.

Ausbeute	2.80 g (13.3 mmol, 33%; Lit.: ^[139] 41%).
Schmp	222–223 °C (Lit.: ^[139] 224–226 °C).
¹H-NMR	(400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 2.66$ (3 H, s, CH_3), 2.82 (6 H, s, CH_3), 7.96 (2 H, s, ArH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 20.85, 22.87$ (CH_3), 122.82, 173.49, 177.31 (ArC), ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3086\text{w}, 2929\text{w}$ (C–H); 1661s, 1549m, 1462m, 1437m (C=C, C=O); 1053s, 1025s (C–O) cm^{-1} .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 123$ ($[\text{M}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}^+$: 123.1.
CHN	Gef.: C, 45.66%; H, 5.33%. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}$ (168.22): C, 45.76%; H, 5.28.

5.3. Synthese von Iminen

5.3.1. (*E*)-4-((Benzylimino)methyl)phenol (112)



Durchführung:^[124] In Dichlormethan (50 mL) wurden 4-Hydroxybenzaldehyd (5.00 g, 0.04 mol) und Benzylamin (4.40 g, 4.50 mL, 0.04 mol) für ca. 7 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff über eine Glasnutsche abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 8.41 g (39.0 mmol, 99%).

Schmp 204–206 °C (Lit.:^[140] 208–210 °C).

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 4.76$ (2 H, s, *CH*₂), 6.86 (2 H, d, *J* = 8.8 Hz, *ArH*), 7.26–7.38 (5 H, m, *ArH*), 7.66 (2 H, dt, *J* = 8.8 Hz, *ArH*), 8.38 (1H, s, *NCH*) ppm.

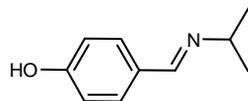
¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 63.80$ (*CH*₂), 115.34, 126.54, 127.34, 127.72, 128.18, 129.61, 139.91 (*ArC*), 159.76 (*COH*), 160.98 (*C=N*) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3408\text{w}$ (O–H); 3025w, 2908w, 2850w, 2739w (C–H); 1631w; 1601w; 1515w; 1447w; 1283s (C–O); 837w, 755w, 702w (*Ar*–H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 212$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}^+$: 212.1.

CHN Gef.: C, 79.56%; H, 6.00%, N 6.56%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.26): C, 79.59%; H, 6.20%; N, 6.63%.

5.3.2. (E)-4-((Isopropylimino)methyl)phenol (111)



Durchführung:^[125] In Ethanol (50 mL) wurden 4-Hydroxybenzaldehyd (5.00 g, 0.04 mol) und Isopropylamin (2.36 g, 3.50 mL, 0.04 mol) für ca. 8 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt, und das erhaltene Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 6.40 g (39.0 mmol, 98%).

Schmp 157–159 °C.

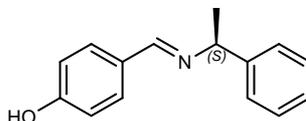
¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.28$ (6 H, d, $J = 6.4$ Hz, CH_3), 3.58 (1 H, m, $J = 6.4$ Hz, CH), 6.82 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.61 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.23 (1 H, s, NCH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 24.20$ (CH_3), 61.91 (CH), 117.26, 131.91 (ArC) 161.86 (COH , $\text{C}=\text{N}$) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2971\text{w}$, 2870w, 2802w, (C-H); 1638s; 1606s; 1583s; 1541s; 1287s (C-O); 831w (Ar-H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 164$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}^+$: 164.1.

CHN Gef.: C, 73.59%; H, 8.02%; N, 8.54. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ (163.22): C, 73.59%; H, 8.03%; N, 8.58%.

5.3.3. (E)-4-(((S)-1-Phenylethylimino)methyl)phenol (114)

Durchführung:^[124] In Dichlormethan (50 mL) wurden 4-Hydroxybenzaldehyd (2.44 g, 20.0 mmol) und (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin (2.42 g, 2.60 mL, 20.0 mmol) gelöst. Diese Reaktionsmischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Celite abfiltriert, und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 3.21 g (14.2 mmol, 71%).

Schmp 178–179 °C (Lit.:^[141] 170 °C Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 1.46$ (3 H, d, $J = 6.4$ Hz, CH_3), 4.48 (1 H, q, $J = 6.4$ Hz, CH), 6.82 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.21 (1 H, t, $J = 7.6$ Hz, ArH), 7.32 (2 H, t, $J = 7.2$ Hz, ArH), 7.40 (2 H, d, $J = 7.2$ Hz, ArH), 7.61 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.31 (1 H, s, NCH), 9.88 (1 H, s, OH) ppm.

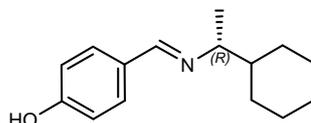
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 24.83$ (CH_3), 68.39 (CH), 115.29, 126.33, 126.42, 127.37, 128.11, 129.56, 145.45 (ArC), 158.59 ($\text{C}=\text{N}$), 159.66 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3030\text{w}$, 2963w, 2928w, 2870w, 2845w (C-H); 1633w; 1601w; 1445w; 1280s (C-O); 832w, 772w, 749w (Ar-H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 226$ ($\text{M} + \text{H}^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}^+$: 226.1.

CHN Gef.: C, 79.97%; H, 6.65%; N, 6.13%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (225.29): C, 79.97%; H, 6.71%; N, 6.22%.

5.3.4. (E)-4-(((R)-1-Cyclohexylethylimino)methyl)phenol (113)



Durchführung:^[124] In Dichlormethan (50 mL) wurden 4-Hydroxybenzaldehyd (1.64 g, 135 mmol) und (R)-(-)-Cyclohexylethylamin (1.71 g, 2.00 mL, 135 mmol) für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde pulverisiertes Molekularsieb 3 Å (5 g) zugesetzt und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde heiß über Celite filtriert und das Lösemittel abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.98 g (129 mmol, 95%).

Schmp 134–136 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_H = 0.85–1.81 (11 H, m, Cyclohexyl-*H*), 1.26 (3 H, d, *J* = 6.8 Hz, CH₃), 3.02 (1 H, m, *J* = 6.8 Hz, CH), 6.61 (2 H, d, *J* = 8.6 Hz, Ar*H*), 7.45 (2 H, d, *J* = 8.6 Hz, Ar*H*), 8.09 (1 H, s, NCH) ppm.

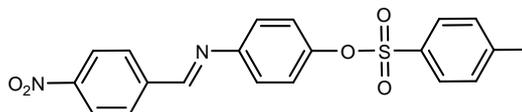
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_C = 19.48 (CH₃), 25.99, 26.15, 26.41, 29.71, 30.28, 43.19 (Cyclohexyl-*C*), 71.95 (CH), 116.01, 125.75, 130.29 (ArC), 160.61 (COH), 161.03 (C=N) ppm.

IR (KBr): ν_{max} = 3415w (O–H); 2923w, 2852w, (C–H); 1636w; 1611w; 1588w; 1518w; 1286w (C–O); 829w (Ar–H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: *m/z* = 232 ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₅H₂₂NO⁺ : 232.2.

CHN Gef.: C, 77.78%; H, 9.22%; N, 6.22%. Ber. für C₁₅H₂₁NO (231.33): C, 77.88%; H, 9.15%; N, 6.05%.

5.3.5. (E)-4-(4-Nitrobenzylidenamino)phenyl-4-methylbenzolsulfonat (116)



Durchführung:^[125] In Methanol (50 mL) wurden 4-Nitrobenzaldehyd (1.51 g, 10.0 mmol) und 4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonat (2.63 g, 10.0 mmol) für 8 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.23 g (60.0 mmol, 56%).

Schmp 150–152 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 2.42$ (3 H, s, CH_3), 7.09 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.34 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.48 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH), 7.76 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, ArH), 8.15 (2 H, d, $J = 9.0$ Hz, ArH), 8.35 (2 H, d, $J = 9.0$ Hz, ArH), 8.77 (1 H, s, NCH) ppm.

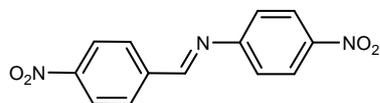
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 21.04$ (CH_3), 122.57, 122.83, 123.87, 128.12, 129.61, 130.10, 131.25, 141.08, 145.70, 147.38, 148.84, 149.30 (ArC), 159.85 (C=N) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3286\text{w}$, 3094w, 2922w, 2852w, (C–H); 1342s (N–O); 848s, 808w, (Ar–H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 397$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}^+$: 397.1.

CHN Gef.: C, 60.71%; H, 4.07%; N, 6.97%. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (396.42): C, 60.60%; H, 4.07%; N, 7.07%.

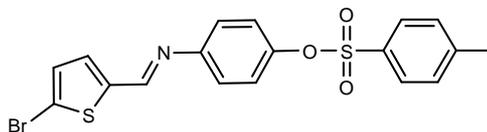
5.3.6. (E)-N-(4-Nitrobenzyliden)-4-nitrobenzylamin (117)



Durchführung:^[125] In Essigsäure (60 mL) wurde 4-Nitroanilin (2.76 g, 20.0 mmol) bei 50 °C gelöst. 4-Nitrobenzaldehyd (3.00 g, 0.02 mol) wurde in Essigsäure (80 mL) gelöst und zu der erwärmten Lösung von 4-Hydroxyanilin langsam zugetropft. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff über eine Glasnutsche abfiltriert, aus Chloroform umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute	1.43 g (5.27 mmol, 26%; Lit.: ^[125] 95%)
Schmp	204–206 °C (Lit.: ^[125] 198.5 °C).
¹H-NMR	(400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 7.51$ (2 H, d, $J = 9.2$ Hz, ArH), 8.22 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 8.31 (2 H, d, $J = 9.2$ Hz, ArH), 8.38 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 8.84 (1 H, s, NCH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 121.95, 123.94, 124.87, 130.09, 140.60, 145.33, 149.20, 156.46$ (ArC), 162.20 (C=N) ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3076\text{w}$ (C–H); 1600w, 1582w (C=C, C=N); 1514w, 1347s (C–N); 860w (Ar–H) cm^{-1} .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 272$ (M + H ⁺ , 100%). Ber. für C ₁₃ H ₁₀ N ₃ O ₄ ⁺ : 272.1.
CHN	Gef.: C, 57.37%; H, 3.31%; N, 15.28%. Ber. für C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₄ (271.22): C, 57.57%; H, 3.34%; N, 15.49%.

5.3.7. (E)-4-((5-Bromthiophen-2-yl)methylenamino)phenyl-4-methylbenzolsulfonat (118)



Durchführung:^[125] Eine Mischung aus 5-Bromthiophen-2-carbaldehyd (1.91 g, 1.19 mL, 10.0 mmol) und 4-Aminophenyl-4-methylbenzolsulfonat (2.63 g, 10.0 mmol) wurde in Methanol (50 mL) gelöst und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 6.00 g (14.0 mmol, 69%).

Schmp 138–140 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_H = 2.44 (3 H, s, CH₃), 6.97 (2 H, d, J = 8.4 Hz, ArH), 7.08 (2 H, d, J = 8.4 Hz, ArH), 7.09 (1 H, d, J = 4.4 Hz, Thiophen-H), 7.20 (1 H, d, J = 4.4 Hz, Thiophen-H), 7.30 (2 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 7.70 (2 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 8.37 (1 H, s, NCH) ppm.

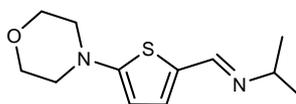
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_C = 21.69 (CH₃), 119.34 (C-Br), 121.96, 123.16, 128.54, 129.74, 130.81, 132.25, 132.59, 144.04, 145.38, 147.73, 149.58 (ArC), 152.39 (C=N) ppm.

IR (KBr): ν_{\max} = 3302w; 3093w, 3037w, 2977w, 2920w, 2852w (C-H); 1611w, 1492w, 1426w; 1364w, 1195w (S-O); 833w, 796w (Ar-H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: m/z = 436 ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₈H₁₅BrNO₃S₂⁺: 436.0.

CHN Gef.: C, 49.55%; H, 3.28%; N, 3.12%. Ber. für C₁₈H₁₄BrNO₃S₂ (436.34): C, 49.55%; H, 3.23%; N, 3.21%.

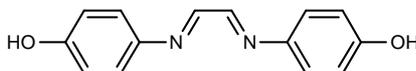
5.3.8. (E)-N-((5-Morpholinothiophen-2-yl)methylen)propan-2-amin (115)



Durchführung: In Chloroform (100 mL) wurden Isopropylamin (0.970 g, 1.40 mL, 160 mmol) und 5-Morpholinothiophen-2-carbaldehyd (3.25 g, 160 mmol) gelöst. Es wurde mit Molekularsiebpulver 3 Å (5 g) und einer katalytischen Menge Zink(II)chlorid versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde über Celite filtriert, und die erhaltene Lösung zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute	3.80 g (159 mmol, 99%)
Schmp	65–67 °C.
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , Me ₄ Si): $\delta_{\text{H}} = 1.20$ (6 H, d, $J = 6.2$ Hz, CH ₃), 3.18 (4 H, t, $J = 5.0$ Hz, CH ₂), 3.44 (1 H, m, $J = 6.2$ Hz, CH), 3.81 (4 H, t, $J = 5.0$ Hz, CH ₂), 6.02 (1 H, d, $J = 3.4$ Hz, Thiophen-H), 6.98 (1 H, d, $J = 3.4$ Hz, Thiophen-H), 8.17 (1 H, s, NCH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , Me ₄ Si): $\delta_{\text{C}} = 24.17$ (CH ₃), 50.30 (CH ₂ N), 60.70 (CH), 66.05 (CH ₂ O), 103.94 (CH), 128.07, 131.25 (Thiophen-C), 151.66 (C=N) ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3229\text{w}; 3096\text{w}, 2963\text{w}, 2927\text{w}, 2893\text{w}, 2848\text{w}$ (C–H); 1621w, 1497w, 1369w, 1228w; 1118s (C–O–C); 898w, 764w cm ⁻¹ .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 239$ (M + H ⁺ , 100%). Ber. für C ₁₂ H ₁₉ N ₂ OS ⁺ : 239.1.
CHN	Gef.: C, 60.55%; H, 7.59%; N, 11.64. Ber. für C ₁₂ H ₁₈ N ₂ OS (238.35): C, 60.47%; H, 7.61, N, 11.75%.

5.3.9. 1,4-Bis(4-Hydroxyphenyl)diazabutadien (144)



Durchführung:^[142] In Methanol (70 mL) wurden 4-Hydroxyanilin (10.0 g, 0.1 mol) und Glyoxal (40%-ig in Wasser, 2.90 g, 50.0 mol, 8.0 mL) gelöst. Dann wurde mit einigen Tropfen Ameisensäure versetzt, und die Reaktionslösung wurde für 3 h bei RT gerührt. Das dabei ausgefallenen Produkt wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute 7.7 g (32.2 mmol, 64%).

Schmp 189–191 °C (Lit.:^[143] 208.5 °C).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.84$ (4 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.32 (4 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.412 (2 H, s, CH), 9.76 (2 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 115.78, 123.22, 141.10$ (ArC), 156.32 (COH), 157.67 (C=N) ppm.

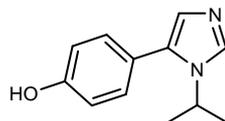
IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3418\text{w}$ (O–H); $2923\text{w}, 2598$ (C–H); $1606\text{w}, 1571\text{w}, 1504\text{w}, 1450\text{w}, 1377\text{w}$ (C=C, C=N); 1270m (C–O); $1236\text{w}; 1155\text{w}; 831\text{w}$ (Ar–H) cm^{-1} .

MS (CI): Gef.: $m/z = 241$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 96%). Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2^+$: 241.1.

CHN Gef.: C, 69.99%; H, 5.08%; N, 11.49. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (240.26): C, 69.99%; H, 5.03%; N, 11.66%.

5.4. Synthese von Imidazolen

5.4.1. 5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (103)



Durchführung:^[124] In Methanol_(abs) (50 mL) wurden (*E*)-4-((Isopropylimino)methyl)phenol (4.50 g, 28.0 mmol), TosMIC (8.07 g, 41.0 mmol) und K₂CO₃ (7.67 g, 55.0 mmol) gelöst bzw. suspendiert und für 6 h bei 68 °C erhitzt. Anschließend wurde solange mit Wasser versetzt, bis ein brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, aus Wasser/Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 3.23 g (16.0 mmol, 57%).

Schmp 169–171 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.44$ (6 H, d, $J = 6.8$ Hz, CH₃), 4.41 (1 H, m, $J = 6.8$ Hz, CH), 6.86 (1 H, d, $J = 1.1$ Hz, ImH-4), 6.91 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.20 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.84 (1 H, d, $J = 1.1$ Hz, ImH-2) ppm.

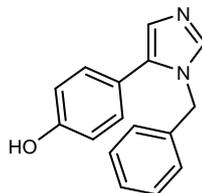
¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 23.99$ (CH₃), 48.36 (CH), 116.74, 121.93, 126.84, 131.99, 134.46, 135.37 (ArC und ImC), 159.35 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3110\text{w}$, 2977s, 2932w, 2875w, (C–H); 2661w, 2580w; 1614s; 1565s, 1486s, 1451w (C=C, C=N); 1279s (C–O); 836s, 807s (Ar–H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 203$ ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₂H₁₅N₂O⁺ : 203.1.

CHN Gef.: C, 70.90%; H, 6.83%; N, 13.91. Ber. für C₁₂H₁₄N₂O (202.25): C, 71.26%; H, 6.98%; N, 13.85%.

5.4.2. 1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (104)



Durchführung:^[124] In Methanol_(abs) (100 mL) wurden (*E*)-4-((Benzylimino)methyl)phenol (8.41 g, 39.0 mmol), TosMIC (11.42 g, 59.0 mmol) und K₂CO₃ (10.8 g, 78.0 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde dann für 6 h bei 68 °C erhitzt. Anschließend wurde solange mit Wasser versetzt, bis ein brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, aus Wasser/Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 8.30 g (33.0 mmol, 85%).

Schmp 170–171 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 5.18$ (2 H, s, CH₂), 6.78 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 6.93 (1 H, s, ImH-4), 6.96 (2 H, d, $J = 6.0$ Hz, ArH), 7.09 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.22–7.27 (3 H, m, ArH), 7.72 (1 H, s, ImH-2) ppm.

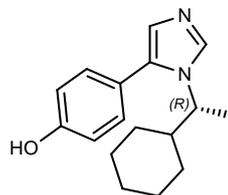
¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 49.65$ (CH₂), 116.57, 121.58, 127.33, 127.92, 128.84, 129.81, 131.67, 135.21, 138.63, 139.42 (ArC und ImC), 159.16 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3429\text{w}$ (O–H); 3031w, 2925w, 2539w (C–H); 1610w; 1491s, 1437w; 1276s (C–O); 841w, 817s, 728s (Ar–H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 251$ ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₇H₁₄N₂O⁺: 251.1.

CHN Gef.: C, 76.77%; H, 5.65%; N, 11.17%. Ber. für C₁₆H₁₄N₂O (250.3): C, 76.78%; H, 5.64%; N, 11.19%.

5.4.3. 1-((*R*)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (105)



Durchführung:^[124] In Methanol_(abs) (30 mL) wurden (*E*)-4-(((*R*)-1-cyclohexylethylimino)methyl)phenol (2.98 g, 12.9 mmol), TosMIC (3.78 g, 19.4 mmol) und K₂CO₃ (3.57 g, 25.8 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde dann für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden ca. 60% des Lösemittels abdestilliert, und der verblieben Rest wurde unter kräftigem Rühren mit Wasser (200 mL) versetzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, aus Wasser/Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.01 g (7.43 mmol, 58%).

Schmp 212–214 °C.

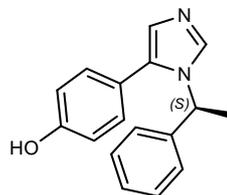
Drehwert $[\alpha]_{546}^{20} = -0.19^\circ$ ($c = 1.00$ g/mL).

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 0.59\text{--}0.69$ (1 H, m, Cyclohexyl-*H*), $0.79\text{--}0.89$ (1 H, m, Cyclohexyl-*H*), $1.04\text{--}1.25$ (4 H, m, Cyclohexyl-*H*), 1.48 (3 H, d, $J = 7.0$ Hz, CH₃), $1.57\text{--}1.77$ (5 H, m, Cyclohexyl-*H*), $3.84\text{--}3.92$ (1 H, m, CH), 6.82 (1 H, d, $J = 1.2$ Hz, Im*H*-4), 6.87 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ar*H*), 7.13 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ar*H*), 7.75 (1 H, d, $J = 1.2$ Hz, Im*H*-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 19.82$ (CH₃), 25.81, 25.85, 25.93, 29.63, 29.69, 44.88 (Cyclohexyl-*C*), 56.09 (CH), 116.04, 120.44, 125.05, 131.12, 134.04, 134.16 (Ar*C* und Im*C*), 157.99 (COH) ppm.

-
- IR** (KBr): ν_{\max} = 3111s, 2925s, 2852s, 2800s (C–H); 2674s, 2610s; 1615s, 1567s, 1508s, 1478s; 1281s (C–O); 837s, 816s (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (CI): Gef.: m/z = 271 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}^+$: 271.2.
- CHN** Gef.: C, 75.28%; H, 8.11%; N, 10.28%. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (270.37): C, 75.52%; H, 8.20%; N, 10.36%.

5.4.4. 5-(4-Hydroxyphenyl)-1-((S)-1-phenylethyl)imidazol (106)



Durchführung:^[124] In Methanol_(abs) (50 mL) wurden (*E*)-4-(((*S*)-1-phenylethylimino)methyl)phenol (8.50 g, 37.7 mmol), TosMIC (11.0 g, 56.3 mmol) und K₂CO₃ (10.5 g, 76.0 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde dann für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden ca. 60% des Lösemittels abdestilliert, und der verbliebene Rest wurde unter kräftigem Rühren mit Wasser (200 mL) versetzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert, aus Wasser/Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 9.03 g (34.2 mmol, 91%).

Schmp 209 °C (Zers.).

Drehwert $[\alpha]_{546}^{20} = -1.45^\circ$ (c = 0.95 g/mL).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 1.80$ (3 H, d, $J = 7.0$ Hz, CH₃), 5.37 (1 H, q, $J = 7.0$ Hz, CH), 6.77 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 6.88 (1 H, s, ImH-4), 6.99–7.04 (4 H, m, ArH), 7.21–7.31 (3 H, m, ArH), 7.95 (1 H, s, ImH-2) ppm.

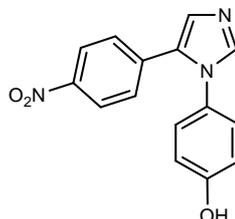
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 21.99$ (CH₃), 53.54 (CH), 115.33, 120.06, 125.50, 126.60, 127.22, 128.44, 130.23, 132.75, 135.57, 142.57, (ArC und ImC), 157.39 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3151\text{w}$, 3065w, 3025w, 2977w, 2923w, 2850w (C–H); 1617w; 1486m; 1450w; 1274m (C–O); 843w, 810w, 696w (Ar–H) cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: $m/z = 265$ (M + H⁺, 100%). Ber. für C₁₇H₁₇N₂O⁺: 265.1.

CHN Gef.: C, 77.37%; H 6.12%; N, 10.66%. Ber. für C₁₇H₁₆N₂O (264.32): C, 77.25%; H, 6.10%; N, 10.60%.

5.4.5. 1-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)imidazol (108)



Durchführung:^[123] In einem Lösemittelgemisch aus Methanol_(abs) (120 mL) und DME_(abs) (40 mL) wurden (*E*)-4-(4-nitrobenzylidenamino)phenyl-4-methylbenzolsulfonat (9.65 g, 24.3 mmol), TosMIC (7.13 g, 36.5 mmol) und K₂CO₃ (6.63 g, 48.0 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde solange mit Wasser versetzt, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfiel. Dieser Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und dann zusammen mit K₂CO₃ (6.0 g) in Methanol (200 mL) für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde solange mit Eisessig versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 3.65 g (13.0 mmol, 54%).

Schmp 290–292 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.85$ (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.13 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.38 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.52 (1 H, s, ImH-4), 7.95 (1 H, s, ImH-2), 8.13 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 9.91 (1 H, bs, OH) ppm.

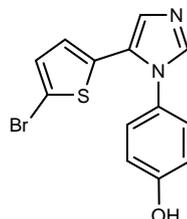
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 116.02, 123.65, 127.11, 127.15, 127.55, 130.37, 130.62, 135.94, 141.37, 145.73$ (ArC und ImC), 157.54 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3104\text{m}, 2929\text{w}, (\text{C-H}); 1686\text{w}; 1595\text{w}; 1515\text{s}, 1334\text{s} (\text{C=C}, \text{C=N}, \text{N=O}); 1259\text{w} (\text{O-H});$
 $1217\text{w}; 1133\text{w}; 1103\text{w}; 858\text{w}, 829\text{w} (\text{Ar-H}) \text{ cm}^{-1}.$

MS (CI): Gef.: $m/z = 282$ (M + H⁺, 100%). Ber. für C₁₅H₁₂N₃O₃⁺: 282.1.

CHN Gef.: C, 63.80%; H, 4.03%; N, 14.73%. Ber. für C₁₅H₁₁N₃O₃ (281.27): C, 64.05%; H, 3.94%; N, 14.94%.

5.4.6. 5-(5-Bromthienyl)-1-(4-hydroxyphenyl)imidazol (110)



Durchführung:^[123] In einem Lösemittelgemisch aus Methanol_(abs) (60 mL) und DME_(abs) (20 mL) wurden (*E*)-4-((5-Bromthiophen-2-yl)methylenamino)-phenyl-4-methylbenzylsulfonat (4.36 g, 10.0 mmol), TosMIC (2.93 g, 15.0 mmol) und K₂CO₃ (5.50 g, 40.0 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde solange mit Wasser versetzt, bis kein weiterer Feststoff mehr ausfiel. Dieser Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und mit Chloroform für 2 h digeriert. Der verbliebene Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 500 mg (1.56 mmol, 16%).

Schmp 252–254 °C.

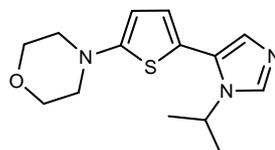
¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.75$ (1 H, d, $J = 3.8$ Hz, Thiophen-*H*), 6.87 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, Ar*H*), 7.11 (1 H, d, $J = 3.8$ Hz, Thiophen-*H*), 7.18 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, Ar*H*), 7.32 (1 H, d, $J = 0.8$ Hz, Im*H*-4), 7.82 (1 H, d, $J = 0.8$ Hz, Im*H*-2), 9.96 (1 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 110.74, 115.80, 125.92, 126.31, 126.39, 128.04, 128.32, 130.45, 132.22, 139.82$ (ArC, Thiophen-C und ImC), 158.10 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3107\text{m}, 2924\text{w}, (\text{C-H}); 2781\text{w}; 2660\text{w}; 2554\text{w}; 1667\text{w}; 1590\text{w}; 1514\text{s}; 1280\text{m} (\text{O-H}); 1120\text{m}; 838\text{w}, 819\text{w}, 802\text{w} (\text{Ar-H}) \text{ cm}^{-1}$.

MS (CI): Gef.: $m/z = 321$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 98%). Ber. für C₁₂H₁₀BrN₂OS⁺ : 321.0.

CHN Gef.: C, 48.40%; H, 3.00%; N, 8.64%. Ber. für C₁₃H₉BrN₂OS (321.19): C, 48.61%; H, 2.82%; N, 8.72%.

5.4.7. 1-Isopropyl-(5-(5-morpholinothienyl))imidazol (107)

Durchführung:^[124] Unter einer Argonatmosphäre wurden (*E*)-*N*-((5-Morpholinothiophen-2-yl)methylen)propan-2-amin (2.38 g, 9.99 mmol), TosMIC (2.93 g, 15.0 mmol) und K₂CO₃ (2.76 g, 20.0 mmol) in Methanol_(abs) (15 mL) gelöst. Anschließend wurde diese Mischung 7 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und dann das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein braunes Öl erhalten, das aus Ethylacetat umkristallisiert wurde. Das Produkt wurde als gelb/orangener Feststoff isoliert.

Ausbeute 190 mg (0.680 mmol, 6.8%).

Schmp 95–98 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_H = 1.47 (6 H, d, *J* = 6.6 Hz, CH₃), 3.16 (4 H, t, *J* = 5.0 Hz, CH₂), 3.85 (4 H, t, *J* = 5.0 Hz, CH₂), 4.49 (1 H, m, *J* = 6.6 Hz, CH), 6.11 (1 H, d, *J* = 3.8 Hz, Thiophen-*H*), 6.74 (1 H, d, *J* = 3.8 Hz, Thiophen-*H*), 7.04 (1 H, d, *J* = 0.8 Hz, Im*H*-4), 7.66 (1 H, d, *J* = 0.8 Hz, Im*H*-2) ppm.

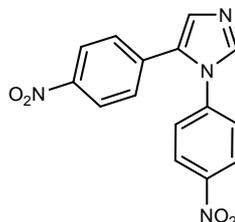
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, Me₄Si): δ_C = 23.89 (CH₃), 47.03 (CH), 51.20 (CH₂), 66.22 (CH₂), 105.09, 116.43, 125.64, 127.14, 128.86, 134.53, 160.09 (Thiophen-*C* und Im*C*) ppm.

IR (KBr): ν_{max} = 3090w, 2970w, 2931w, 2866w, 2825w (C–H); 1479w, 1368w, 1284w; 1112w (C–O–C); 888w, 844w, 776w cm⁻¹.

MS (CI): Gef.: *m/z* = 278 ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₁₄H₂₀N₃OS⁺: 278.1.

CHN Gef.: C, 60.67%; H, 6.98%; N, 15.14%. Ber. für C₁₄H₁₉N₃OS (277.39): C, 60.62%; H, 6.90%; N, 15.15%.

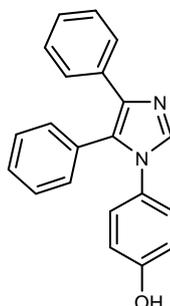
5.4.8. 1,5-Bis(4-nitrophenyl)imidazol (109)



Durchführung:^[123] In einem Lösemittelgemisch aus Methanol_(abs) (60 mL) und DME_(abs) (20 mL) wurden (*E*)-*N*-(4-Nitrobenzyliden)-4-nitrobenzylamin (2.10 g, 7.74 mmol), TosMIC (2.27 g, 11.6 mmol) und K₂CO₃ (2.14 g, 15.5 mmol) gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit gesättigter Kochsalzlösung (100 mL) 1 h digeriert. Dann wurde heiß filtriert und der übriggebliebene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute	1.98 g (6.38 mmol, 82%; Lit.: ^[123] 87%).
Schmp	217–220 °C (Lit.: ^[123] 215 °C).
¹H-NMR	(400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 7.42$ (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.58 (1 H, d, $J = 0.8$ Hz, ImH-4), 7.60 (2 H, d, $J = 9.2$ Hz, ArH), 8.17 (2 H, d, $J = 9.2$ Hz, ArH), 8.24 (1 H, d, $J = 0.8$ Hz, ImH-2), 8.34 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 123.85, 125.04, 126.42, 128.36, 130.19, 131.83, 135.15, 140.93, 141.22, 146.14, 146.58$ (ArC und ImC) ppm.
IR	(KBr): $\nu_{\text{max}} = 3116\text{w}, 3029\text{w}, 2922\text{w}, 2850\text{w}$ (C–H); 1513m, 1346m (N=O); 855m (Ar–H) cm ⁻¹ .
MS	(CI): Gef.: $m/z = 311$ ([M + H] ⁺ , 100%). Ber. für C ₁₅ H ₁₁ N ₄ O ₄ ⁺ : 311.1.
CHN	Gef.: C, 57.83%; H, 3.24%; N, 17.77%. Ber. für C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₄ (310.26): C, 58.07%; H, 3.25%; N, 18.06%.

5.4.9. 1-(4-Hydroxyphenyl)-4,5-diphenylimidazol (96)



Durchführung:^[121] In Essigsäure (30 mL) wurde 4-(2-Mercapto-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-1-yl)phenol (2.60 g, 8.00 mmol) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde unter Eiskühlung langsam H₂O₂ (30%-ig in Wasser, 5 mL) zutropft. Dabei färbte sich die Suspension gelb. Nach beendeter Zugabe wurde 90 min bei RT gerührt. Anschließend wurde solange mit Wasser versetzt, bis das Produkt als farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.03 g (6.50 mmol, 81%; Lit.:^[121] 100%).

Schmp 313–315 °C (Lit.:^[121] 310–312 °C).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 6.72$ (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ar*H*), 7.03 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, Ar*H*), 7.13–7.24 (5 H, m, Ar*H* und Im*H*-4), 7.31–7.33 (3 H, m, Ar*H*), 7.44 (2 H, d, $J = 7.2$ Hz, Ar*H*), 7.91 (1 H, s, Im*H*-2), 9.73 (1 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 115.37, 126.16, 126.21, 127.27, 127.38, 127.97, 128.11, 128.44, 128.69, 130.18, 130.70, 134.59, 137.06, 137.86$, (Ar*C* und Im*C*), 156.99 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3419\text{w}$ (O–H); 3024w, 2810w, 2684w, 2605w (C–H); 1519s; 1249m (C–O); 833w, 771w, 695w (Ar–H) cm⁻¹.

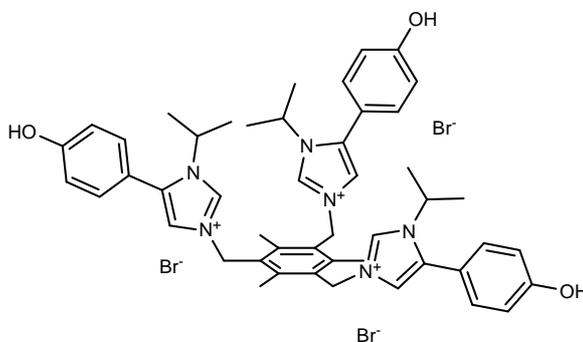
MS (CI): Gef.: $m/z = 313$ ([M + H]⁺, 100%). Ber. für C₂₁H₁₇N₂O⁺: 313.1.

CHN Gef.: C, 80.62%; H, 5.20%; N, 8.96%. Ber. für C₂₁H₁₆N₂O (312.36): C, 80.75%; H, 5.16%; N, 8.97%.

5.5. Synthese von Imidazoliumsalzen

Allgemeine Durchführung:^[144] Es wurde eine Lösung aus den brommethylierten Benzolderivaten **101**, **122**, **123** und den Imidazolen **103–106** in Chloroform hergestellt. Diese Lösung wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung von dem entstandenen Öl abdekantiert und verworfen. Das Öl wurde mit Diethylether versetzt und solange digeriert, bis ein filtrierbarer Niederschlag entstanden war. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

5.5.1. 1,3,5-Tris[(5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol-tribromid (**124**)



Ansatz 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (1.00 g, 2.51 mmol),
5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (1.52 g, 7.52 mmol),
Chloroform (50 mL).

Ausbeute 2.20 g (2.19 mmol, 87%).

Schmp 201 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.55$ (18 H, d, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 2.50 (9 H, s, CH_3), 4.61 (3 H, m, $J = 6.8$ Hz, CH), 5.72 (6 H, s, CH_2N), 6.95 (6 H, d, $J = 8.6$ Hz,

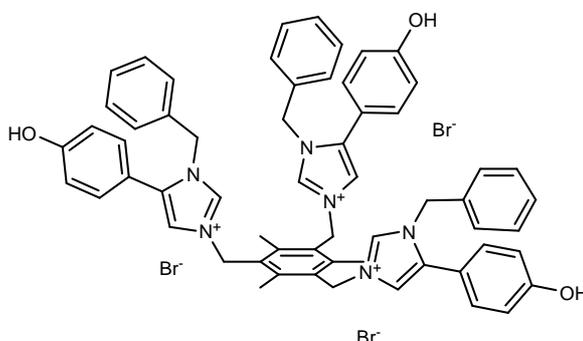
ArH), 7.34 (6 H, d, $J = 8.6$ Hz, *ArH*), 7.46 (3 H, d, $J = 1.6$ Hz, *ImH-4*), 9.40 (3 H, d, $J = 1.6$ Hz, *ImH-2*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 17.38$ (CH_3), 23.40 (CH_3), 49.98 (CH), 52.28 (CH_2), 117.10, 117.23, 120.65, 130.66, 132.80, 135.22, 137.12, 143.32 (*ArC* und *ImC*), 160.94 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3383\text{w}$ (O–H); 2977s (C–H); 1618s; 1582w, 1550w, 1510s, 1435w (C=C, C=N); 1272s (C–O); 841w (Ar–H) cm^{-1} .

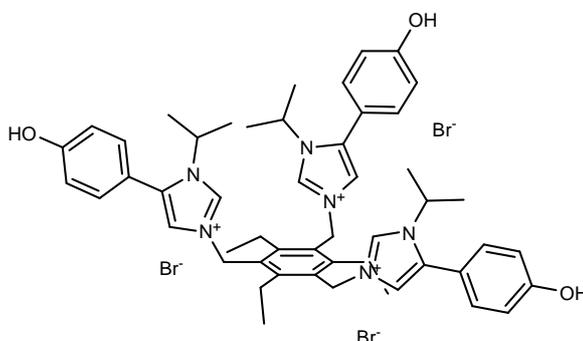
MS (ESI): Gef.: $m/z = 422.1831$ ($[\text{M} + \text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 422.1832.

5.5.2. 1,3,5-Tris[(1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-trimethylbenzol-tribromid (125)



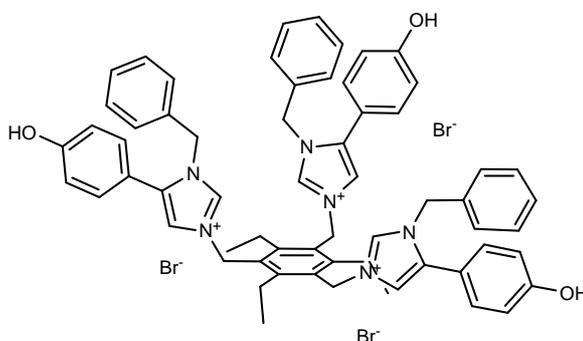
- Ansatz** 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (530 mg, 1.34 mmol),
1-Benzyl-5-(4-Hydroxyphenyl)imidazol (1.00 g, 4.00 mmol),
Chloroform (100 mL).
- Ausbeute** 1.34 g (1.17 mmol, 90%).
- Schmp** 198 °C (Zers.).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 2.51$ (9 H, s, CH_3), 5.48 (6 H, s, CH_2Ph), 5.73 (6 H, s, CH_2N), 6.83 (6 H, d, $J = 8.4$ Hz, ArH), 6.97 (6 H, d, $J = 6.8$ Hz, ArH), 7.16–7.22 (15 H, m, ArH), 7.76 (3 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-4), 9.65 (3 H, s, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 17.23$ (CH_3), 49.90 (CH_2), 51.81 (CH_2), 116.95, 117.06, 121.61, 128.62, 129.62, 130.00, 130.68, 132.55, 135.76, 137.34, 137.77, 143.55 (ArC und ImC), 160.93 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3002\text{m}$ (C–H); 1616w; 1582w, 1552w, 1511s, 1451w (C=C, C=N); 1273s (C–O); 842w (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 494.1831$ ($[\text{M} + \text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{57}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 494.1832.

5.5.3. 1,3,5-Tris[(5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)-methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (126)



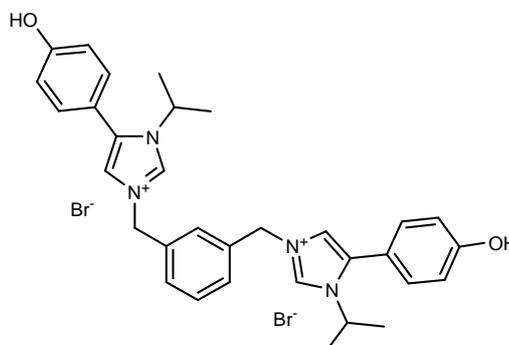
- Ansatz** 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triethylbenzol (1.00 g, 2.27 mmol),
5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (1.38 g, 6.81 mmol),
Chloroform (50 mL).
- Ausbeute** 2.04 g (1.95 mmol, 86%).
- Schmp** 220 °C (Zers.).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.08$ (9 H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 1.56 (18 H, d, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.93 (6 H, q, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 4.61 (3 H, m, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 5.72 (6 H, s, CH_2N), 6.95 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.33 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.54 (3 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-4), 9.61 (3 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 15.66$ (CH_3), 23.44 (CH_2), 25.11 (CH_3), 48.99 (CH), 52.38 (CH_2), 117.13, 117.15, 120.89, 130.17, 132.81, 135.55, 137.12, 149.81 (ArC und ImC), 161.00 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3096\text{s}$, 2972s (C–H); 1618w, 1509s (C=C, C=N); 1274w (C–O); 842 (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 444.2056$ ($[\text{M} + {}^{81}\text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{63}{}^{81}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 444.2057.

5.5.4. 1,3,5-Tris[(1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (127)



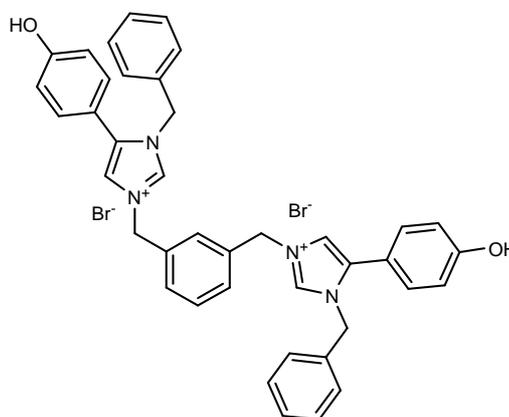
- Ansatz** 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triethylbenzol (1.00 g, 2.51 mmol),
1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (1.70 g, 6.79 mmol),
Chloroform (50 mL).
- Ausbeute** 2.59 g (2.17 mmol, 96%).
- Schmp** 195 °C (Zers.).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.25$ (9 H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 2.87 (6 H, q, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 5.53 (6 H, s, CH_2Ph), 5.72 (6 H, s, CH_2N), 6.86 (6 H, d, $J = 8.4$ Hz, ArH), 6.97 (6 H, d, $J = 6.8$ Hz, ArH), 7.16–7.24 (15 H, m, ArH), 7.88 (3 H, s, ImH-4), 9.87 (3 H, s, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 15.46$ (CH_3), 47.09, 47.12, 49.53 (CH_2), 115.38, 115.64, 120.61, 127.03, 128.03, 128.34, 128.46, 130.78, 134.54, 134.55, 135.98, 147.87 (ArC und ImC), 158.89 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3387\text{w}$ (O–H); 2970w (C–H); 1616w, 1511s (C=N, C=C); 1274w (C–O); 1219w, 1173w, 1135w; 842 (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 515.2067$ ($[\text{M} + \text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 515.2067.

5.5.5. 1,3-Bis[(5-(4-hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazolio)-methyl]-benzol-dibromid (128)



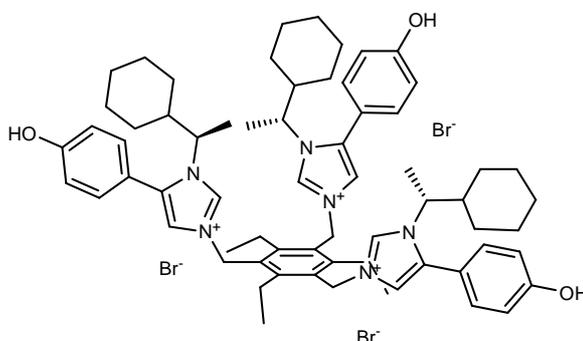
- Ansatz** 1,3-Bis-(brommethyl)benzol (1.00 g, 3.79 mmol),
5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (1.53 g, 7.58 mmol),
Chloroform (50 mL).
- Ausbeute** 1.94 g (2.82 mmol, 74%).
- Schmp** 161 °C (Zers.).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.54$ (12 H, d, $J = 6.8$ Hz, CH_3), 4.63 (2 H, m, $J = 6.8$ Hz, CH), 5.56 (4 H, s, CH_2N), 6.96 (4 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.35 (4 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.58 (3 H, m, ArH), 7.64 (2 H, d, $J = 1.8$ Hz, ImH-4), 7.88 (1 H, s, ArH), 9.51 (2 H, d, $J = 1.8$ Hz, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 23.32$ (CH_3), 52.11 (CH), 53.83 (CH_2), 117.14, 117.20, 121.04, 130.41, 130.63, 131.42, 132.68, 135.42, 136.78, 137.15 (ArC und ImC), 16.97 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3395\text{w}$ (O–H); 3107w, 2980w (C–H); 1617w, 1552w, 1510s, (C=C, C=N); 1274w (C–O); 1222w, 1173w; 843w, 746w (Ar-H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 254.1410$ (M^{2+}). Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6^{2+}$: 254.1414.

5.5.6. 1,3-Bis[(1-benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolium)methyl]-benzol-dibromid (129)



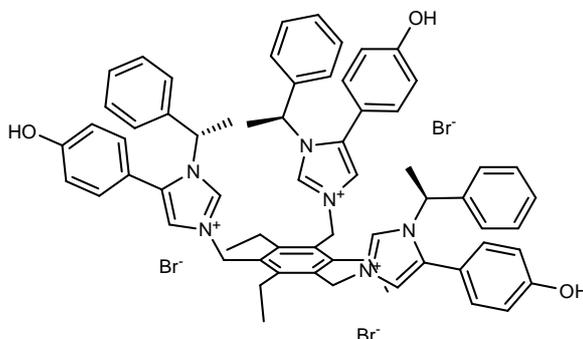
- Ansatz** 1,3-Bis-(brommethyl)benzol (0.80 g, 3.03 mmol),
1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (1.54 g, 6.15 mmol),
Chloroform (50 mL).
- Ausbeute** 2.20 g (2.89 mmol, 95%).
- Schmp** 149 °C (Zers.).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 5.40$ (4 H, s, CH_2), 5.54 (4 H, s, CH_2), 6.84 (4 H, d, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.8$ Hz, ArH), 7.10–7.12 (4 H, m, ArH), 7.22 (4 H, d, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.8$ Hz, ArH), 7.29–7.32 (6 H, m, ArH), 7.55 (3 H, s, ArH), 7.69 (2 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-4), 7.81 (1 H, s, ArH), 9.33 (2 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 52.18, 53.83$ (CH_2), 116.88, 117.03, 121.31, 129.08, 129.95, 130.20, 130.39, 130.65, 131.48, 132.58, 135.18, 136.54, 137.68 (ArC und ImC), 161.01 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3419\text{w}$ (O–H); 3111w (C–H); 1617w, 1511w, (C=C, C=N); 1274w (C–O); 1220w, 1174w, 1139w; 844w (Ar-H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 302.1411$ (M^{2+}). Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2^{2+}$: 302.1414.

5.5.7. 1,3,5-Tris[1-((*R*)-1-cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (130)



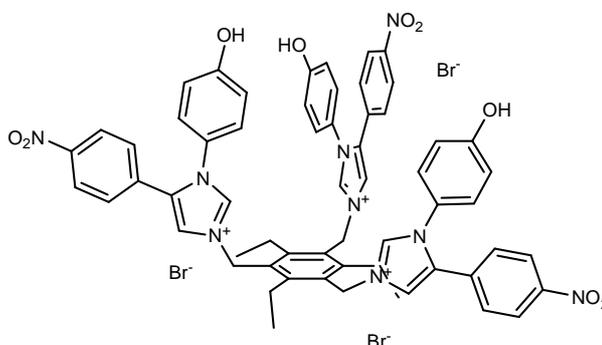
- Ansatz** 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triethylbenzol (500 mg, 1.13 mmol),
1-((*R*)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (920 mg, 3.40 mmol),
Chloroform (25 mL).
- Ausbeute** 1.21 g (0.97 mmol, 86%).
- Schmp** 222 °C (Zers.).
- Drehwert** $[\alpha]_{546}^{20} = -0.57^\circ$ ($c = 1.01$ g/mL).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 0.65\text{--}1.99$ (33 H, m, CH_3), 1.08 (9 H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 1.61 (9 H, d, $J = 7.2$ Hz, CHCH_3), 2.88 (6 H, q, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 4.10–4.14 (3 H, m, CH), 5.69, 5.73 (6 H, AB, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, CH_2N), 6.93 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.28 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.63 (3 H, s, ImH-4), 9.77 (3 H, s, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 15.79$ (CH_3), 19.74 (CH_3), 25.00, 26.61, 26.89, 30.45, 31.06, (CH_2 , Cyclohexyl-C), 44.84 (CHN), 61.28 (CH_2N), 117.17, 117.21, 120.88, 130.00, 133.05, 136.09, 138.08, 150.05 (ArC und ImC), 161.04 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3098\text{s}, 2927\text{s}, 2851\text{s}$ (C–H); 1617s, 1509s (C=C, C=N); 1276s (C–O); 1220w, 1133w; 842w (ArH) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 545.3006$ ($[\text{M} + \text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{87}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 545.3006.

5.5.8. 1,3,5-Tris[5-(4-hydroxyphenyl)-1-((S)-1-phenylethyl)-imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (131)



- Ansatz** 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-triethylbenzol (0.30 g, 0.68 mmol),
5-(4-Hydroxyphenyl)-1-((S)-1-phenylethyl)imidazol (0.54 g, 2.04 mmol),
Chloroform (25 mL).
- Ausbeute** 0.74 g (0.60 mmol, 88%).
- Schmp** 207 °C (Zers.).
- Drehwert** $[\alpha]_{546}^{20} = -0.58^\circ$ ($c = 1.04$ g/mL).
- ¹H-NMR** (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.00$ (9 H, t, $J = 7.4$ Hz, CH_3), 1.94 (9 H, d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.93 (6 H, q, $J = 7.4$ Hz, CH_2CH_3), 5.62 (3 H, q, $J = 7.0$ Hz, CH), 5.71, 5.76 (6 H_A , AB, $J_{AB} = 15.4$ Hz, CH_2N), 6.74 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 6.98 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.06–7.09 (6 H, m, ArH), 7.26–7.29 (9 H, m, ArH), 7.37 (3 H, d, $J = 1.3$ Hz, ImH-4), 9.66 (3 H, d, $J = 1.3$ Hz, ImH-2) ppm.
- ¹³C-NMR** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 15.94$ (CH_3), 22.35 (CH_3), 25.18 (CH_2), 59.53 (CH), 116.79, 116.90, 121.08, 127.41, 129.75, 130.15, 130.19, 132.98, 136.06, 137.63, 140.62, 149.85 (ArC), 160.88 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2975\text{s}$ (C–H); 1617w, 1510s (C=C, C=N); 1274m (C–O); 1220m, 1137m; 842w, 698w (Ar-H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 536.2302$ ($[\text{M} + \text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{69}\text{BrN}_6\text{O}_3^{2+}$: 536.2302.

5.5.9. 1,3,5-Tris[(1-(4-hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (132)



Durchführung: In einem Lösemittelgemisch aus THF_(abs.) (40 mL) und DMF_(abs.) (13 mL) wurden 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (500 mg, 1.13 mmol) und 1-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)imidazol (960 mg, 3.40 mmol) gelöst und für 3 d bei 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel noch heiß von dem entstandenen Öl abdekantiert. Das Öl wurde solange mit Diethylether digeriert, bis ein bräunlicher Feststoff entstanden war. Dieser wurde über eine Glasnutsche abgesaugt und anschließend in möglichst wenig Methanol gelöst. Durch Zugabe von Diethylether wurde das Produkt wieder ausgefällt. Es wurde erneut abgesaugt, und der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 1.16 g (0.90 mmol, 80%).

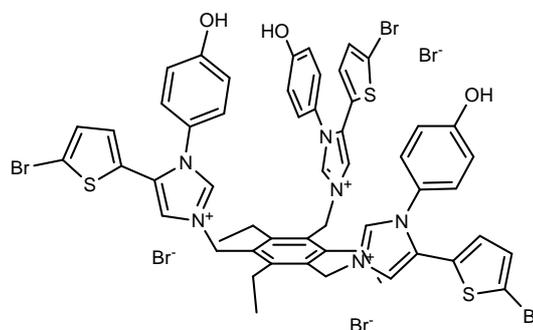
Schmp 257 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): δ_{H} = 1.07 (9 H, bs, CH₂CH₃), 2.91 (6 H, bs, CH₂CH₃), 5.70 (6 H, s, CH₂N), 6.88 (6 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 7.31 (6 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 7.50 (6 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 8.19 (6 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 8.38 (3 H, s, ImH-4), 9.72 (3 H, s, ImH-2), 10.24 (3 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): δ_{C} = 15.36 (CH₃), 23.54 (CH₂), 47.38 (CH₂), 116.19, 121.71, 123.73, 124.29, 127.86, 127.98, 130.07, 131.62, 132.11, 138.40, 147.60, 148.05 (ArC und ImC), 159.10 (COH) ppm.

-
- IR** (KBr): $\nu_{\max} = 2971s$ (C–H); 1601w, 1544m, 1513s, 1347s (C=C, C=N, N=O); 1278m (C–O); 1166m; 853m (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 562.6609$ ($[\text{M} + {}^{81}\text{Br}]^{2+}$). Ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{54}{}^{81}\text{BrN}_9\text{O}_9^{2+}$: 562.6609.

5.5.10. 1,3,5-Tris[(5-(5-bromthiophen)-1-(4-hydroxyphenyl)-imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (134)



Durchführung: In einem Lösemittelgemisch aus THF_(abs.) (9 mL) und DMF_(abs.) (3 mL) wurden 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (125 mg, 0.280 mmol) und 5-(5-Bromthiophen)-1-(4-hydroxyphenyl)imidazol (274 mg, 0.850 mmol) gelöst und für 3 d bei 60 °C erhitzt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff heiß abfiltriert. Nach digerieren in Diethylether wurde der Feststoff in möglichst wenig Methanol aufgenommen. Durch Zugabe von Diethylether wurde das Produkt wieder ausgefällt. Es wurde erneut abgesaugt, und der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

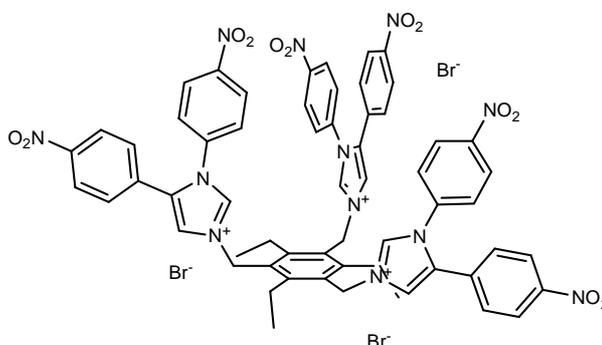
Ausbeute 150 mg (0.11 mmol, 35%).

Schmp 241 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): δ_H = 1.21 (9 H, t, J = 7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.96 (6 H, q, J = 7.2 Hz, CH₂CH₃), 5.73 (6 H, s, CH₂N), 6.92 (6 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 7.04 (3 H, d, J = 4.0 Hz, Thiophen-H), 7.09 (3 H, d, J = 4.0 Hz, Thiophen-H), 7.37 (6 H, d, J = 8.2 Hz, ArH), 8.08 (3 H, d, J = 1.6 Hz, ImH-4), 9.33 (3 H, d, J = 1.6 Hz, ImH-2) ppm.

-
- $^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 16.02$ (CH_3), 25.39 (CH_2), 49.20 (CH_2), 117.40, 117.52, 121.33, 125.48, 128.15, 129.65, 130.02, 131.60, 131.86, 132.29, 138.73, 150.41 (ArC, Thiophen-C und ImC), 161.71 (COH) ppm.
- IR** (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2969\text{w}$ (C–H); 1606w, 1546w, 1510w, 1440w, 1411w (C=C, C=N); 1273w, 1220w, 1161w (O–H, C–Br, C–O); 839w, 798w (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (ESI): Gef.: $m/z = 387.6827$ ($[\text{M}]^{3+}$). Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Br}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3^{3+}$: 387.6827.

5.5.11. 1,3,5-Tris[(1,5-bis(4-nitrophenyl)imidazolio)methyl]-2,4,6-triethylbenzol-tribromid (133)



Durchführung: In einem Lösemittelgemisch aus THF_(abs.) (15 mL) und DMF_(abs.) (5 mL) wurden 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-triethylbenzol (237 mg, 0.540 mmol) und 1,5-Bis(4-nitrophenyl)imidazol (500 mg, 1.61 mmol) gelöst und für 3 d bei 60 °C erhitzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde heiß abfiltriert und zuerst in Diethylether digeriert, anschließend in Methanol. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 520 mg (0.42 mmol, 79%).

Schmp 232 °C (Zers.).

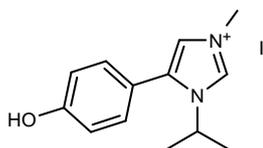
¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 1.21$ (9 H, t, $J = 6.2$ Hz, CH_2CH_3), 2.87 (6 H, d, $J = 6.2$ Hz, CH_2CH_3), 5.70 (6 H, s, CH_2N), 7.53 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.82 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.17 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.30 (6 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.67 (3 H, s, ImH-4), 10.21 (3 H, s, ImH-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 15.60$ (CH_3), 23.53 (CH_2), 47.61 (CH_2), 122.66, 123.82, 124.81, 127.54, 128.32, 130.38, 131.13, 131.64, 138.03, 138.89, 147.66, 148.03, 148.46 (ArC und ImC) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2972\text{w}$ (C–H); 1524m, 1351m (N=O); 857m (Ar–H) cm^{-1} .

MS (ESI): Gef.: $m/z = 377.1250$ ($[\text{M}]^{3+}$). Ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_{12}\text{O}_{12}^{3+}$: 377.1250.

5.5.12. 5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropyl-3-methylimidazoliumiodid (135)



Durchführung: In Dichlormethan (50 mL) wurden 5-(4-Hydroxyphenyl)-1-isopropylimidazol (1.06 g, 5.24 mmol) und Methyljodid (2.74 g, 19.3 mmol, 1.20 mL) gelöst und anschließend 2.5 d unter Rückfluss erhitzt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 1.56 g (4.53 mmol, 91%).

Schmp 182–185 °C.

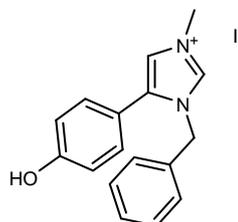
¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 1.54$ (6 H, d, $J = 6.8$ Hz, CHCH₃), 4.01 (3 H, s, NCH₃), 4.62 (1 H, m, $J = 6.8$ Hz, CH), 6.98 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.39 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.53 (1 H, d, $J = 1.4$ Hz, ImH-4), 9.23 (1 H, d, $J = 1.4$ Hz, ImH-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 23.39$ (CH₃), 36.95 (CH), 51.73 (CH₃), 117.13, 117.34, 122.33, 132.68, 135.83, 136.53 (ArC und ImC), 160.88 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3415\text{w}$ (O–H); 3021w, 3031w, 2980 (C–H); 1619w, 1559w, 1509m (C=C, C=N); 1272w, 1213w (O–H, C–O); 1174w; 842w (Ar–H) cm⁻¹.

MS (ESI): Gef.: $m/z = 217.1332$ ([M]⁺). Ber. für C₁₃H₁₇N₂O⁺: 217.1335.

5.5.13. 1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-methylimidazoliumiodid (136)



Durchführung: In Aceton (70 mL) wurden 1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)-imidazol (0.56 g, 2.24 mmol) und Methyliodid (0.95 g, 6.72 mmol, 0.4 mL) gelöst und für 1 d bei RT gerührt. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt, und der ölige Rückstand solange im Hochvakuum getrocknet, bis er erstarrte.

Ausbeute 0.62 g (1.58 mmol, 71%).

Schmp 173–175 °C.

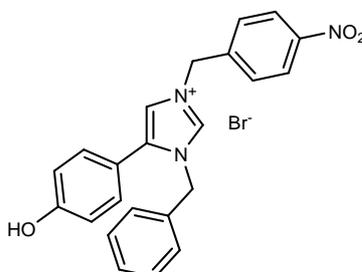
¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 4.01$ (3 H, s, NCH₃), 5.40 (2 H, s, CH₂), 6.91 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.16–7.18 (2 H, m, ArH), 7.29 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.35–7.36 (3 H, m, ArH), 7.59 (1 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-4), 9.07 (1 H, s, ImH-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 36.97$ (CH₂), 52.04 (CH₃), 117.00, 117.11, 122.68, 129.12, 129.91, 130.19, 132.60, 135.24, 137.17, 138.04 (ArC und ImC), 160.85 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3215\text{m}$ (O–H); 3113w, 3084m (C–H); 1607w, 1511m, (C=C, C=N); 1283w (C–O); 1200m; 1161m; 833w, 737w (Ar–H) cm⁻¹.

MS (ESI): Gef.: $m/z = 265.1331$ ([M]⁺). Ber. für C₁₇H₁₇N₂O⁺: 265.1335.

5.5.14. 1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-nitrobenzyl)imidazoliumbromid (137)



Durchführung: In Aceton (200 mL) wurden 1-Benzyl-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (626 mg, 2.50 mmol) und 4-Nitrobenzylbromid (540 mg, 2.50 mmol) gelöst und 2 d bei RT gerührt. Anschließend wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt und darauf folgend das Lösemittel abgezogen. Der erhaltene Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 1.14 g (2.44 mmol, 98%).

Schmp 72 °C (Zers.).

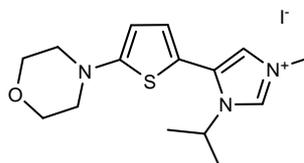
¹H-NMR (400 MHz, MeOD): $\delta_{\text{H}} = 5.44$ (2 H, s, CH_2), 5.68 (2 H, s, CH_2), 6.90 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.15 – 7.17 (2 H, m, ArH), 7.27 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz, ArH), 7.34 – 7.37 (3 H, m, ArH), 7.74 (1 H, s, ImH-4), 7.75 (2 H, d, $J = 9.0$ Hz, ArH), 8.32 (2 H, d, $J = 9.0$ Hz, ArH), 9.33 (1 H, d, $J = 1.2$ Hz, ImH-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): $\delta_{\text{C}} = 52.30$ (CH_2), 53.31 (CH_2), 116.85, 117.05, 121.59, 125.36, 129.14, 130.04, 130.28, 130.79, 132.61, 135.12, 138.01, 138.05, 142.30, 149.78 (ArC und ImC), 161.06 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3404\text{w}$ (O–H); 3113w (C–H); 1610w , 1555w , 1515w , 1346w (C=C, C=N, N=O); 1274w (C–O); 1140w ; 844w , 804w , 734w , 712w (Ar–H) cm^{-1} .

MS (ESI): Gef.: $m/z = 386.1491$ ($[\text{M}]^+$). Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3^+$: 386.1499.

5.5.15. 1-Isopropyl-5-(5-morpholinothienyl)-3-methylimidazolium-iodid (140)



Durchführung: Das bei einer Synthese des 1-Isopropyl-5-(5-morpholinothienyl)imidazols erhaltene und nicht aufzureinigende Gemisch (ca. 1.24 g) aus Imidazol und Imin im Verhältnis 1:3 wurde in Dichlormethan (50 mL) gelöst und mit Methyljodid (4.54 g, 32.0 mmol, 2 mL) versetzt. Diese Mischung wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösemittel entfernt, und das erhaltene Öl mit Diethylether versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Es konnte nicht wie bei den anderen Imidazoliumsalzen durch Digerieren mit Diethylether ein Feststoff erhalten werden. Deswegen wurde in der Siedehitze langsam mit Dichlormethan versetzt, bis alles Öl gelöst war. Nach Abkühlen wurde unter kräftigem Rühren mit Diethylether versetzt, bis das Produkt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und mehrfach aus Methanol/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute 410 mg (0.980 mmol).

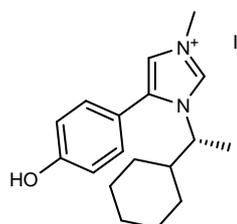
Schmp 165–166 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{H}} = 1.58$ (6 H, d, $J = 6.8$ Hz, CH₃), 3.22 (4 H, m, NCH₂), 3.86 (4 H, m, OCH₂), 3.97 (3 H, s, NCH₃), 4.77 (1 H, m, $J = 6.8$ Hz, CH), 6.32 (1 H, d, $J = 4.0$ Hz, Thiophen-*H*), 7.12 (1 H, d, $J = 4.0$ Hz, Thiophen-*H*), 7.62 (1 H, d, $J = 1.4$ Hz, Im*H*-4), 9.16 (1 H, d, $J = 1.4$ Hz, Im*H*-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz CDCl₃, Me₄Si): $\delta_{\text{C}} = 23.35$ (CH₃), 36.96 (CH), 52.11 (CH₂), 52.18 (CH₃), 67.28 (CH₂), 106.40, 110.17, 123.37, 130.33, 132.46, 136.34, 164.04 (Thiophen-*C* und Im*C*) ppm.

-
- IR** (KBr): $\nu_{\max} = 3415\text{w}$ (O–H); 3131w, 3067w, 3014w, 2971w, 2926w, 2868w, 2835w (C–H); 1606w, 1566w, 1525m, 1484m, 1463m, 1434m, 1368w (C=C, C=N, N=O); 1267w, (C–O); 1212m; 1115 (C–O–C); 1067w; 1026w; 888m, 841w, 760m (Ar–H) cm^{-1} .
- MS** (CI): Gef.: $m/z = 278$ ($[\text{M} - \text{ICH}_3 + \text{H}]^+$, 100%). Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OS}^+$: 278.1.
- CHN** Gef.: C, 42.98%; H, 5.31%; N, 9.88%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{IN}_3\text{OS}$ (419.3): C, 42.96%; H, 5.29%; N, 10.02%.

5.5.16. 1-((*R*)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)-3-methylimidazoliumiodid (139)



Durchführung: In Chloroform (50 mL) wurden 1-((*R*)-1-Cyclohexylethyl)-5-(4-hydroxyphenyl)imidazol (500 mg, 1.85 mmol) und Methyljodid (520 mg, 3.66 mmol, 0.23 mL) gelöst und für 5 d gerührt. Dabei bildeten sich zwei Phasen. Das Chloroform wurde im Vakuum abgezogen, wodurch ein braunes Öl erhalten wurde. Dieses wurde solange mit Diethylether digeriert, bis ein pulveriger Feststoff entstand. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.61 g (1.48 mmol, 82%).

Schmp 183–185 °C.

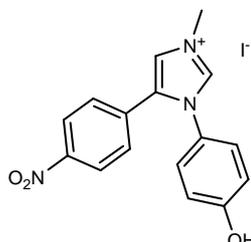
¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 0.55\text{--}0.64$ (1 H, m, Cyclohexyl-*H*), $0.76\text{--}0.85$ (1 H, m, Cyclohexyl-*H*), $0.98\text{--}1.22$ (4 H, m, Cyclohexyl-*H*), 1.49 (3 H, d, $J = 7.2$ Hz, CH_3), $1.53\text{--}1.65$ (5 H, m, Cyclohexyl-*H*), 3.89 (3 H, s, CH_3), 3.99 (1 H, m, $J = 7.2$ Hz, CH), 6.93 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, ArH), 7.26 (2 H, d, $J = 8.4$ Hz, ArH), 7.75 (1 H, d, $J = 1.2$ Hz, ImH-4), 9.37 (1 H, s, ImH-2), 10.05 (1 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 18.44$ (CH_3), 25.11, 25.16, 25.22, 28.32, 28.70, 36.08, 43.07 (CH und Cyclohexyl- C), 58.11 (CH_3), 115.62, 115.92, 120.50, 131.41, 134.60, 135.08 (ArC und ImC), 158.95 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3158\text{s}$, 3041s , 2925s , 2852 (C-H); 1619s , 1586m , 1561m , 1512s , 1452m , 1433m (C=C , C=N); 1245s (C-O); 1222s ; 1151s ; 839s (Ar-H) cm^{-1} .

MS (ESI): Gef.: $m/z = 285.1956$ ($[\text{M}]^+$). Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}^+$: 285.1961.

5.5.17. 1-(4-Hydroxyphenyl)-3-methyl-5-(4-nitrophenyl)-imidazoliumiodid (138)



Durchführung: In THF_(abs) (9 mL) und DMF_(abs) (3 mL) wurden 1-(4-Hydroxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)imidazol (300 mg, 1.06 mmol) und Methyljodid (456 mg, 3.21 mmol, 0.2 mL) gelöst und für 4 d bei 50 °C im Druckschlenkrohr erhitzt. Anschließend wurde solange mit Diethylether versetzt, bis sich ein braunes Öl abschied. Von diesem Öl wurde abdekantiert. Dann wurde das Öl solange mit Diethylether digeriert, bis ein gelblicher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde über eine Glasnutsche abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 360 mg (0.850 mmol, 77%).

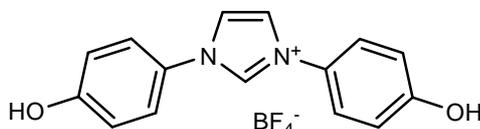
Schmp 213–215 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\text{H}} = 3.99$ (3 H, s, CH₃), 6.89 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.31 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 7.48 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.27 (2 H, d, $J = 8.8$ Hz, ArH), 8.33 (1 H, d, $J = 1.6$ Hz, ImH-4), 9.56 (1 H, s, ImH-2), 10.22 (1 H, s, OH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO): $\delta_{\text{C}} = 36.18$ (CH₃), 116.23, 122.90, 123.93, 124.33, 127.71, 129.81, 131.76, 131.90, 139.17, 147.67 (ArC und ImC), 159.02 (COH) ppm.

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3232\text{m}$, 3073m, 2853w (C–H); 1603w, 1554w, 1514s, 1448w 1351s (C=C, C=N, N=O); 1269m (C–O); 1215m; 1186m; 856m, 825m (Ar–H) cm⁻¹.

MS (ESI): Gef.: $m/z = 296.1024$ ([M]⁺). Ber. für C₁₆H₁₄N₃O₃⁺: 296.1030.

5.5.18. 1,3-Bis(4-Hydroxyphenyl)imidazoliumtetrafluoroborat (145)

Durchführung:^[145] In Toluol (80 mL) wurden 1,4-Bis(4-Hydroxyphenyl)diazabutadien (3.0 g, 12.5 mmol) und Paraformaldehyd (375 mg, 12.5 mmol) suspendiert und für 30 min auf 95 °C erhitzt. Dann wurde über einen Zeitraum von 20 min Tetrafluorborsäure (4 M in Dioxan) (6 mL) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min bei 95 °C gerührt. Anschließend ließ man bis auf RT abkühlen. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dann mit THF digeriert.

Ausbeute 2.70 g (7.93 mmol, 63%).

Schmp 288–290 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD): δ_{H} = 7.01 (4 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 7.60 (4 H, d, J = 8.8 Hz, ArH), 8.09 (2 H, d, J = 1.6 Hz, ImH-4, ImH-5), 9.72 (1 H, s, ImH-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): δ_{C} = 116.17, 121.86, 123.66, 126.37, 133.47 (ArC und ImC), 158.60 (COH) ppm.

IR (KBr): ν_{max} = 3431s (O–H); 3162s (C–H); 1602m, 1560s, 1516s, 1458s, 1367m (C=N, C=C); 1052s, 1016s (C–O); 833s (Ar–H) cm⁻¹.

MS (ESI): Gef.: m/z = 253.0966 ([M]⁺). Ber. für C₁₅H₁₃O₂N₂⁺ : 253.0971.

5.6. NMR-Titrationen

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K_{ass} der Rezeptoren **124–132** mit verschiedenen Anionen musste zunächst die Selbstaggregation dieser Rezeptoren untersucht werden, wofür Verdünnungsreihen in DMSO- d_6 mit 3% Diisopropylethylamin als Zusatz hergestellt wurden. Jede Reihe bestand aus zehn Proben. Es wurde eine Stammlösung des Rezeptors hergestellt, indem eine definierte Menge an Rezeptor in 5 mL des Lösemittels gelöst wurde. Dann wurden bestimmte Volumina dieser Stammlösung auf die zehn Messproben verteilt, und diese Proben anschließend mit reinem Lösemittel auf dasselbe Gesamtvolumen aufgefüllt. Tabelle 27 zeigt das Pipettierschema anhand dessen die zehn Messproben für die Ermittlung der Selbstaggregation eines Rezeptors hergestellt wurden.

Tabelle 27: Pipettierschema zur Herstellung der zehn Messproben der Selbstaggregation.

Probe Nr.	Wirt-Stammlösung [mL]	Lösemittel [mL]
1	0.05	0.6
2	0.1	0.55
3	0.15	0.5
4	0.2	0.45
5	0.25	0.4
6	0.3	0.35
7	0.35	0.3
8	0.4	0.25
9	0.45	0.2
10	0.5	0.15

Es wurde von jeder Messprobe ein ^1H -NMR-Spektrum, kalibriert auf DMSO- d_6 als internem Standard, aufgenommen. Aus dem Verlauf der ^1H -NMR-chemischen Verschiebung der C^2 - und C^4 -Protonen wurde die Komplexbildungskonstante K_{SA} der Selbstaggregation ermittelt. Diese

Auswertung erfolgte mit Hilfe des „non-linear curve fitting“ Programms HypNMR2006.^{[132],[133]}

In der Tabelle 28 sind die Einwaagen der Rezeptoren für die durchgeführten Experimente angegeben.

Tabelle 28: Einwaagen der Rezeptoren für die Bestimmung von K_{SA} .

Rezeptor	Messung 1 [mg]	Messung 2 [mg]	Messung 3 [mg]
124	30.06	30.54	
125	34.03	33.71	
126	34.62	33.48	
127	39.97	39.71	39.12
128	20.41	20.14	
129	22.8	23.94	
130	38.00	39.33	37.55
131	39.51	37.51	
132	38.97	41.88	40.52

Zusätzlich zu K_{SA} konnte durch die Verwendung des Programmes HypNMR2006 die ^1H -NMR-chemische Verschiebung des reinen Rezeptors (δ_{Wirt}) und des reinen Rezeptordimers (δ_{SA}) extrapoliert werden.

Für die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten K_{ass} zwischen einem Wirt und einem Gast mussten Messproben hergestellt werden, in denen Wirt und Gast in einem definierten Verhältnis zueinander gemischt wurden. Dies wurde ebenfalls durch das Herstellen von Stammlösungen erreicht. Diese Stammlösungen wurden hergestellt indem eine definierte Menge Rezeptor in 2 mL und eine definierte Menge Carbonsäure in 5 mL des Lösemittels gelöst wurde. Anhand des in Tabelle 29 dargestellten Pipettierschemas wurden 15 Messproben erstellt.

Tabelle 29: Pipettierschema für die Herstellung der 15 Messproben zur Ermittlung von K_{ass} .

Probe Nr.	Wirt-Stammlösung [mL]	Gast-Stammlösung [mL]	Lösemittel [mL]
1	0.1	0	0.55
2	0.1	0.04	0.51
3	0.1	0.08	0.47
4	0.1	0.12	0.43
5	0.1	0.16	0.39
6	0.1	0.2	0.35
7	0.1	0.24	0.31
8	0.1	0.28	0.27
9	0.1	0.32	0.23
10	0.1	0.36	0.19
11	0.1	0.4	0.15
12	0.1	0.44	0.11
13	0.1	0.48	0.07
14	0.1	0.52	0.03
15	0.1	0.55	0

Mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser 15 Messproben und den zuvor für die Selbstaggregation ermittelten Werte K_{SA} , δ_{Wirt} und δ_{A} konnten jetzt mit dem Programm HypNMR2006 die Komplexbildungskonstanten K_{ass} ermittelt werden. Die Auswertung erfolgte analog der für K_{SA} .

In den folgenden Tabellen sind die Einwaagen an Wirten und Gästen angegeben, die für die Experimente eingesetzt wurden.

Tabelle 30: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Methoxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	59.75	24.96
2	59.88	23.26
3	61.32	23.65
4	60.66	13.19

Tabelle 31: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	60.74	21.15
2	59.85	21.18
3	55.26	21.94

Tabelle 32: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und Benzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	58.27	20.25
2	29.80	4.80
3	28.48	10.18

Tabelle 33: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Nitrobenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	59.29	13.31
2	60.62	26.13
3	55.69	26.46
4	60.52	26.22

Tabelle 34: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und Nicotinsäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	60.21	19.44
2	62.34	9.58
3	59.82	15.85
4	59.19	14.26
5	58.96	13.5
6	59.41	12.24
7	32.00	7.72

Tabelle 35: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und *R*-Mandelsäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	59.47	22.51
2	58.82	25.53

Tabelle 36: Einwaagen von Rezeptor **124** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	50.39	21.60
2	50.68	21.83

Tabelle 37: Einwaagen von Rezeptor **125** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	56.89	21.81
2	58.00	21.16

Tabelle 38: Einwaagen von Rezeptor **126** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	51.25	21.31
2	47.59	22.22

Tabelle 39: Einwaagen von Rezeptor **127** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	60.74	21.15
2	59.85	21.18
3	55.26	21.94

Tabelle 40: Einwaagen von Rezeptor **128** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	33.00	21.60
2	33.15	18.38

Tabelle 41: Einwaagen von Rezeptor **129** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	38.00	21.57
2	38.18	20.35

Tabelle 42: Einwaagen von Rezeptor **130** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	62.27	22.04
2	62.57	21.73

Tabelle 43: Einwaagen von Rezeptor **131** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	60.95	21.31
2	60.39	22.07
3	58.72	21.16

Tabelle 44: Einwaagen von Rezeptor **132** (mg/2 mL Lösemittel) und 4-Hydroxybenzoesäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	64.11	22.04
2	64.63	21.73

Tabelle 45: Einwaagen von Rezeptor **131** (mg/2 mL Lösemittel) und *R*-Mandelsäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	61.24	23.81
2	31.78	24.76

Tabelle 46: Einwaagen von Rezeptor **131** (mg/2 mL Lösemittel) und *S*-Mandelsäure (mg/5 mL Lösemittel).

Messung Nr.	Wirt [mg]	Gast [mg]
1	61.39	22.94
2	61.50	23.53

Für die Validierung der auf diesem Weg bestimmten Komplexbildungskonstanten wurde eine Überprüfung des Titrationsgrades der einzelnen Experimente durchgeführt. Tabelle 47 gibt Beispiele für die erhaltenen Titrationsgrade bei der Titration der Rezeptoren **124–132** mit der 4-Hydroxybenzoesäure.

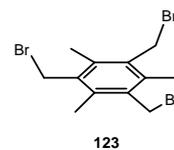
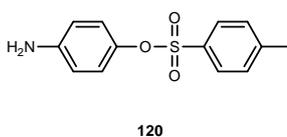
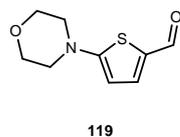
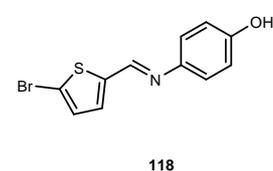
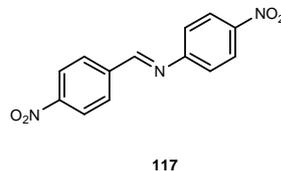
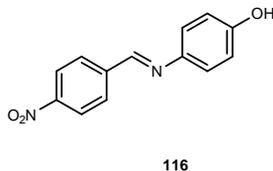
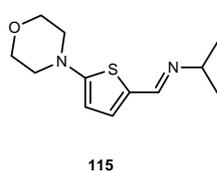
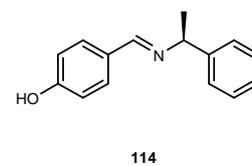
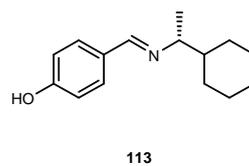
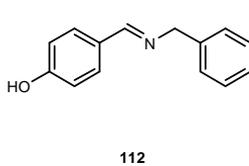
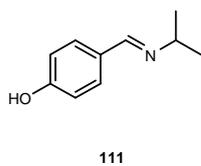
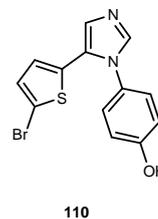
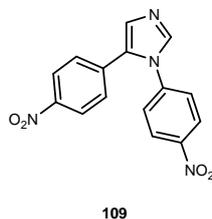
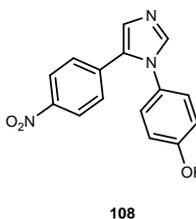
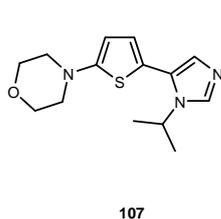
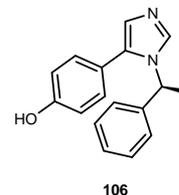
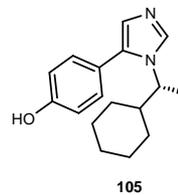
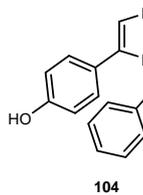
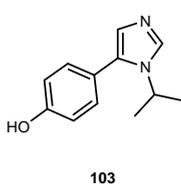
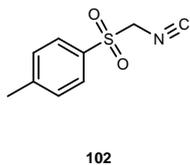
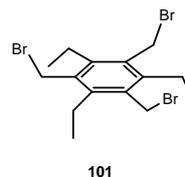
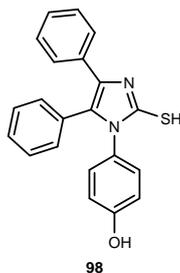
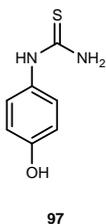
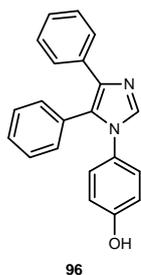
Tabelle 47:

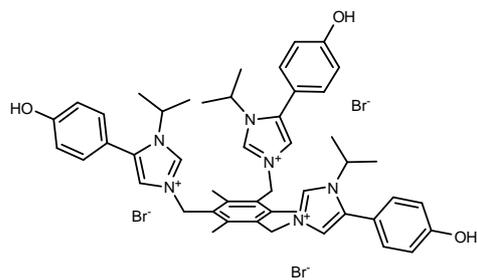
Titrationsgrad p [%] der Titrationsen der Rezeptoren **124–132** mit 4-Hydroxybenzoesäure.

Rezeptor	124	125	126	127	128	129	130	131	132
Probe	p	p	p	p	p	p	p	p	p
1	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
2	29%	13%	17%	15%	24%	27%	23%	17%	25%
3	51%	24%	31%	27%	42%	47%	41%	31%	44%
4	66%	34%	42%	38%	55%	60%	55%	43%	59%
5	76%	42%	51%	48%	64%	69%	65%	52%	70%
6	81%	49%	59%	55%	70%	75%	72%	59%	77%
7	85%	55%	64%	61%	75%	79%	77%	65%	82%
8	88%	60%	69%	67%	79%	83%	81%	70%	85%
9	90%	64%	73%	71%	81%	85%	84%	73%	88%
10	91%	68%	76%	74%	83%	87%	86%	76%	90%
11	92%	71%	78%	77%	85%	88%	88%	79%	91%
12	93%	73%	80%	80%	86%	89%	89%	81%	92%
13	94%	75%	82%	82%	88%	90%	90%	82%	93%
14	94%	77%	84%	83%	89%	91%	91%	84%	94%
15	95%	79%	85%	85%	89%	92%	92%	85%	94%

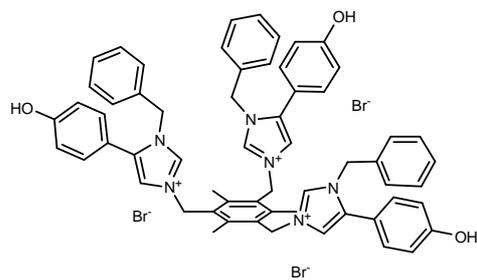
6. Anhang

6.1. Strukturverzeichnis der hergestellten Substanzen

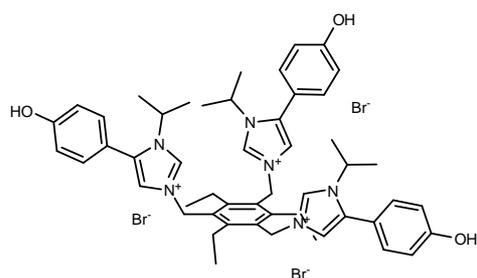




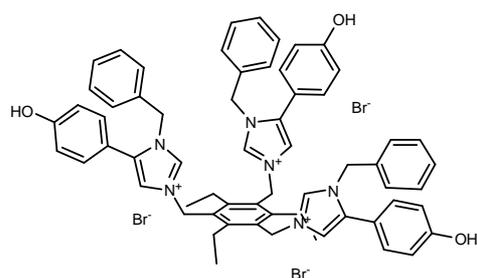
124



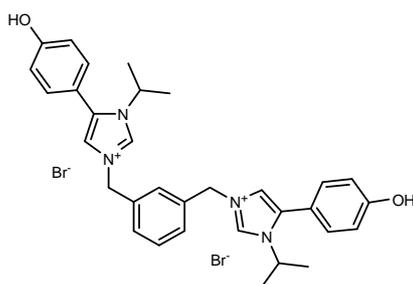
125



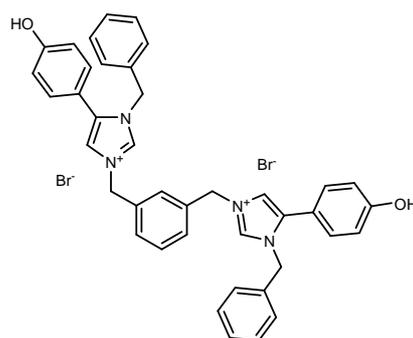
126



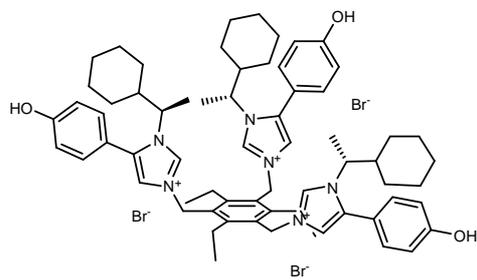
127



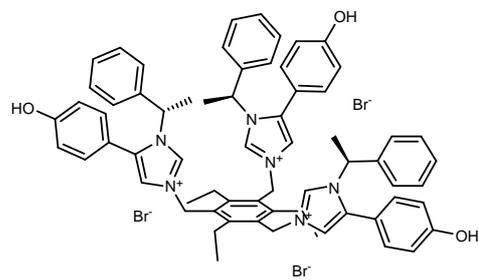
128



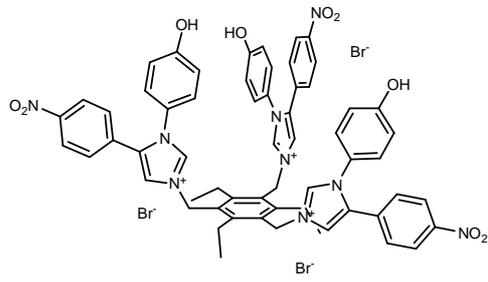
129



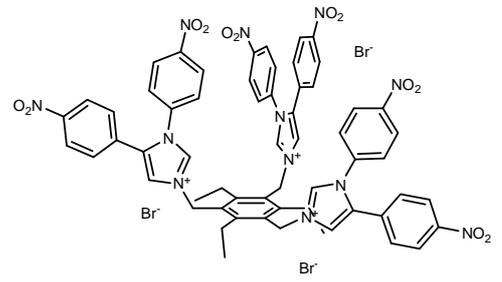
130



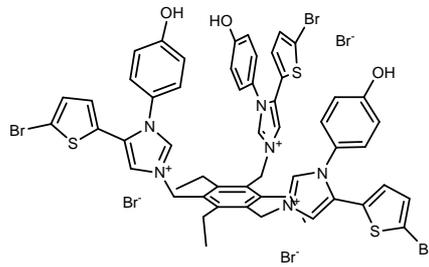
131



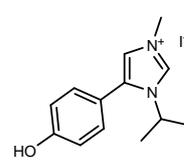
132



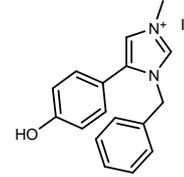
133



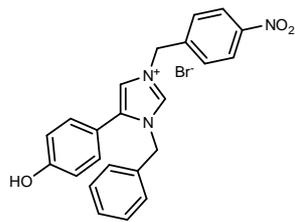
134



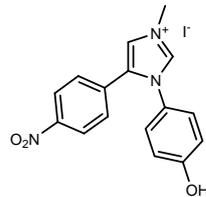
135



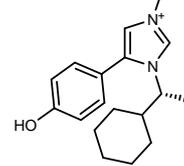
136



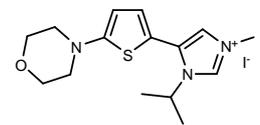
137



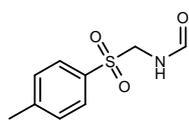
138



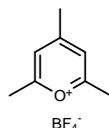
139



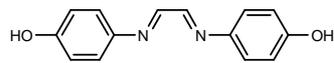
140



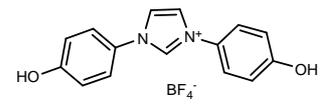
142



143



144



145

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. E. Simmons und C. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2428-2429.
- [2] C. H. Park und H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2429-2431.
- [3] C. H. Park und H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2431-2432.
- [4] Charles J. Pedersen, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1053-1059.
- [5] Jean-Marie Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 91-116.
- [6] A. Bianchi, K. Bowmann-James, E. Garcia-Espana, K. B. James, und E. G. Espana, *Supramolecular Chemistry of Anions*; 1. Aufl.; Wiley VCH, 1997; S. 461.
- [7] D. W. Christianson und W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, 62-69.
- [8] J. M. Berg, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 14-19.
- [9] J. D. Puglisi, L. Chen, A. D. Frankel, und J. R. Williamson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **1993**, *90*, 3680-3684.
- [10] B. Moss, *Chem. Ind.*, **1996**, *11*, 407-411.
- [11] C. Glidewell, *Chem. Brit.*, **1990**, *26*, 137-140.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, *32*, 751-767.
- [13] K. T. Holman, J. L. Atwood, und J. Steed, *Adv. Supramol. Chem.*, **1997**, 287-330.
- [14] P. D. Beer und P. A. Gale, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 502-532.
- [15] F. Hofmeister, *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology.*, **1888**, *24*, 247-260.
- [16] J. L. Atwood und J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry - Volume 1 of 2 (Print): 001*; Taylor & Francis Ltd, 2004; S. 850.
- [17] K. Kavallieratos, S. de Gala, D. Austin, und R. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2325-2326.
- [18] K. Kavallieratos, C. Bertao, und R. Crabtree, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1675-1683.
- [19] S. Kondo, Y. Hiraoka, N. Kurumatani, und Y. Yano, *Chem. Commun.*, **2005**, 1720-1722.
- [20] M. Chmielewski und J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 6007-6010.
- [21] M. J. Chmielewski, A. Szumna, und J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8699-8703.
- [22] M. J. Chmielewski und J. Jurczak, *Chem. - Eur. J.*, **2005**, *11*, 6080-6094.
- [23] M. Chmielewski, L. Dobrzycki, J. Jurczak, und K. Wozniak, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 1339-1341.

- [24] S. Valiyaveetil, J. F. J. Engbersen, W. Verboom, und D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 900-901.
- [25] P. D. Beer, D. Heseck, J. Hodacova, und S. E. Stokes, *Chem. Commun.*, **1992**, 270-272.
- [26] C. Kaewtong, S. Fuangwasdi, N. Muangsin, N. Chaichit, J. Vicens, und B. Pulpoka, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1561-1564.
- [27] C. Gutsche, *Calixarenes*; Royal Society of Chemistry, 1998; S. 224.
- [28] M. -. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, und J. Vicens, *Calixarenes 2001*; 1. Aufl.; Springer-Verlag GmbH, 2001; S. 700.
- [29] L. Mandolini und R. Ungaro, *Calixarenes in Action*; Imperial College Pr, 2000; S. 271.
- [30] J. Vicens und J. Harrowfield, *Calixarenes in the Nanoworld*; 1. Aufl.; Springer Netherlands, 2007; S. 404.
- [31] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*; Royal Society of Chemistry, 1998; S. 250.
- [32] J. Vicens und V. Böhmer, *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; 1. Aufl.; Springer-Verlag GmbH, 1991; S. 280.
- [33] P. Beer, P. Gale, Z. Chen, M. Drew, J. Heath, M. Ogden, und H. Powell, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5880-5893.
- [34] P. D. Beer, P. A. Gale, und D. Heseck, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 767-770.
- [35] P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, und M. G. B. Drew, *Supramol. Chem.*, **1996**, *7*, 241.
- [36] B. R. Cameron und S. J. Loeb, *Chem. Commun.*, **1997**, 573-574.
- [37] F. M. Pfeffer, K. F. Lim, und K. J. Sedgwick, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, *5*, 1795-1799.
- [38] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1886**, *19*, 2184-2185.
- [39] P. Gale, J. Sessler, V. Kral, und V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5140-5141.
- [40] S. Camiolo und P. A. Gale, *Chem. Commun.*, **2000**, 1129-1130.
- [41] F. Schmidtchen, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 431-434.
- [42] P. A. Gale, J. L. Sessler, W. E. Allen, N. A. Tvermoes, und V. Lynch, *Chem. Commun.*, **1997**, 665-666.
- [43] J. Sessler, W. Cho, D. Gross, J. Shriver, V. Lynch, und M. Marquez, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 5982-5986.
- [44] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *199*, 181-233.
- [45] P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *213*, 79-128.

-
- [46] P. Gale, S. E. Garcia-Garrido, und J. Garric, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 151-190.
- [47] P. A. Gale und R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3219-3244.
- [48] H. Miyaji, P. A. Jr, J. L. Sessler, E. R. Bleasdale, und P. A. Gale, *Chem. Commun.*, **1999**, 1723-1724.
- [49] J. L. Sessler, P. A. Gale, und J. W. Genge, *Chem. - Eur. J.*, **1998**, 4, 1095-1099.
- [50] J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, und V. Lynch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2782-2785.
- [51] V. Kral, J. Sessler, T. Shishkanova, P. Gale, und R. Volf, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8771-8775.
- [52] M. Chmielewski, M. Charon, und J. Jurczak, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3501-3504.
- [53] R. Li, L. S. Evans, D. S. Larsen, P. A. Gale, und S. Brooker, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1340-1343.
- [54] P. Gale, *Chem. Commun.*, **2005**, 3761-3772.
- [55] A. Fürstner, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 3706-3728.
- [56] N. N. Gerber, *Crit. Rev. Microbiol.*, **1975**, 3, 469.
- [57] J. W. Bennett und R. Bentley, *Adv. Appl. Microbiol.*, **2000**, Volume 47, 1-32.
- [58] P. A. Gale, M. E. Light, B. McNally, K. Navakhun, K. E. Sliwinski, und B. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2005**, 3773-3775.
- [59] H. Maeda, M. Terasaki, Y. Haketa, Y. Mihashi, und Y. Kusunose, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 433-436.
- [60] E. Fan, S. A. Van Arman, S. Kincaid, und A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 369-370.
- [61] B. C. Hamann, N. R. Branda, und J. Rebek, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 6837-6840.
- [62] S. Nishizawa, P. Buhlmann, M. Iwao, und Y. Umezawa, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6483-6486.
- [63] N. Pelizzi, A. Casnati, A. Friggeri, und R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1998**, 1307-1312.
- [64] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hesk, und R. Jagessar, *Chem. Commun.*, **1995**, 1187-1189.
- [65] P. D. Beer, M. G. B. Drew, und R. Jagessar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 881-886.
- [66] R. C. Jagessar und D. H. Burns, *Chem. Commun.*, **1997**, 1685-1686.

- [67] R. Jagessar, M. Shang, W. Scheidt, und D. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11684-11692.
- [68] L. Chrisstoffels, F. de Jong, D. Reinhoudt, S. Sivelli, L. Gazzola, A. Casnati, und R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10142-10151.
- [69] S. D. Kean, B. L. May, P. Clements, S. F. Lincoln, und C. J. Easton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1999**, 1257-1264.
- [70] P. Zlatuskova, I. Stibor, M. Tkadlecova, und P. Lhotak, *Tetrahedron.*, **2004**, *60*, 11383-11390.
- [71] G. Qing, Y. He, Y. Zhao, C. Hu, S. Liu, und X. Yang, .
- [72] H. Xie, S. Yi, X. Yang, und S. Wu, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 1105-1110.
- [73] C. E. Stanley, N. Clarke, K. M. Anderson, J. A. Elder, J. T. Lenthall, und J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **2006**, 3199-3201.
- [74] D. Turner, M. Paterson, und J. Steed, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1598-1608.
- [75] J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **2006**, 2637-2649.
- [76] J. Kwon, Y. Jang, S. Kim, K. Lee, J. Kim, und J. Yoon, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5155-5157.
- [77] V. Amendola, M. Boiocchi, D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, und E. Monzani, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, *3*, 2632-2639.
- [78] S. J. Brooks, P. A. Gale, und M. E. Light, *Chem. Commun.*, **2005**, 4696-4698.
- [79] Z. Yin, Z. Li, A. Yu, J. He, und J. Cheng, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 6803-6806.
- [80] Y. Tobe, I. Hisaki, S. Sasaki, und K. Hirose, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 607-615.
- [81] G. W. Lee, N. Singh, und D. O. Jang, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1952-1956.
- [82] B. J. Calnan, B. Tidor, S. Biancalana, D. Hudson, und A. D. Frankel, *Science.*, **1991**, *252*, 1167-1171.
- [83] A. Metzger, V. M. Lynch, und E. V. Anslyn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 862-865.
- [84] P. Molina, M. Alajarin, und A. Vidal, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 1687-1695.
- [85] R. S. Hutchins, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, und L. G. Bachas, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 3188-3192.
- [86] R. Hutchins, P. Bansal, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, und L. Bachas, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 1273-1278.
- [87] C. Schmuck, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 3053-3067.
- [88] C. Schmuck und U. Machon, *Chem. - Eur. J.*, **2005**, *11*, 1109-1118.

-
- [89] C. Schmuck und U. Machon, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4385-4392.
- [90] X. Wang, O. Sarycheva, B. Koivisto, A. McKie, und F. Hof, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 297-300.
- [91] E. Graf und J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6403-6405.
- [92] F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 720-721.
- [93] M. E. Huston, E. U. Akkaya, und A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8735-8737.
- [94] M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. Garcia-Espana, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, und C. Soriano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1999**, 2545-2549.
- [95] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, V. Fedi, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoletti, L. Tei, und B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1101-1108.
- [96] H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, D. Vyprachticky, und Y. Okamoto, *Can. J. Chem.*, **1999**, *77*, 738-743.
- [97] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, L. Borsari, C. Giorgi, B. Valtancoli, C. Anda, und A. Llobet, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4257-4266.
- [98] S. Carvalho, R. Delgado, N. Fonseca, und V. Felix, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 247-257.
- [99] A. Gonzalez-Alvarez, I. Alfonso, P. Diaz, E. Garcia-Espana, und V. Gotor, *Chem. Commun.*, **2006**, 1227-1229.
- [100] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, und M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3068-3076.
- [101] M. Antonisse, B. Snellink-Ruel, I. Yigit, J. Engbersen, und D. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 9034-9038.
- [102] M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruel, J. F. J. Engbersen, und D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1998**, 773-778.
- [103] M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruel, J. F. J. Engbersen, und D. N. Reinhoudt, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, **1998**, *47*, 9-12.
- [104] L. Charbonniere, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme, und G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 7779-7788.
- [105] P. D. Beer und P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 486-516.
- [106] H. Ihm, S. Yun, H. Kim, J. Kim, und K. Kim, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2897-2900.
- [107] E. Alcalde, N. Mesquida, L. Perez-Garcia, C. Alvarez-Rua, S. Garcia-Granda, und E. Garcia-Rodriguez, *Chem. Commun.*, **1999**, 295-296.
- [108] E. Alcalde, S. Ramos, und L. Perez-Garcia, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1035-1038.

- [109] K. Chellappan, N. J. Singh, I. Hwang, J. W. Lee, und K. S. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2899-2903.
- [110] S. Kim, N. Singh, S. Kim, H. Kim, J. Kim, J. Lee, K. Kim, und J. Yoon, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2083-2086.
- [111] J. Yoon, S. Kim, N. Singh, J. Lee, Y. Yang, K. Chellappan, und K. Kim, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 581-583.
- [112] J. Yoon, S. Kim, N. J. Singh, J. Kwon, I. Hwang, S. J. Park, und K. S. Kim, *Tetrahedron.*, **2006**, 6065-6072.
- [113] V. Khatri, M. Chahar, K. Pavani, und P. Pandey, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 10224-10226.
- [114] V. Khatri, S. Upreti, und P. Pandey, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 1755-1758.
- [115] T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz, und H. Schmaderer, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 1899-1903.
- [116] K. Sato, S. Arai, und T. Yamagishi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 5219-5222.
- [117] J. Howarth und N. A. Al-Hashimy, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 5777-5779.
- [118] J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, und K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 355-360.
- [119] Y. Bai, B. Zhang, J. Xu, C. Duan, D. Dang, D. Liu, und Q. Meng, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 777-779.
- [120] F. Kalckhoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 374-376.
- [121] N. A. Meanwell, M. J. Rosenfeld, A. K. Trehan, J. L. Romine, J. J. K. Wright, C. L. Brassard, J. O. Buchanan, M. E. Federici, J. S. Fleming, M. Gamberdella, G. B. Zavoico, und S. M. Seiler, *J. Med. Chem.*, **1992**, *35*, 3498-3512.
- [122] C. R. Karl Dimroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, *661*, 1-37.
- [123] A. M. Van Leusen, J. Wildeman, und O. H. Odenziel, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1153-1159.
- [124] E. Kuwano, T. Hisano, und M. Eto, *Agric. Biol. Chem.*, **1991**, *55*, 2999-3004.
- [125] A. Lowy und C. G. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 625-627.
- [126] D. Prim, G. Kirsch, und J. Nicoud, *Synlett.*, **1998**, 383-384.
- [127] I. R. Dunkin, A. A. E. Ayeb, S. L. Gallivan, und M. A. Lynch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, **1997**, 1419-1428.
- [128] Q. Chen, M. Huggins, D. Lightner, W. Norona, und A. McDonagh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9253-9264.
- [129] F. Effenberger und F. Würthner, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 742-744.

- [130] A. W. Van der Made und R. H. Van der Made, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 1262-1263.
- [131] K. Wallace, R. Hanes, E. Anslyn, J. Morey, K. Kilway, und J. Siegel, *Synthesis.*, **2005**, 2080-2083.
- [132] C. Frassinetti, S. Ghelli, P. Gans, A. Sabatini, M. S. Moruzzi, und A. Vacca, *Anal. Biochem.*, **1995**, 374-382.
- [133] P. Gans, *HypNMR2006*; Protonic Software.
- [134] C. A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*; 1. Aufl.; Wiley-VCH, 2007; S. 502.
- [135] H. Schneider und A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*; 1. Aufl.; Wiley & Sons, 2000; S. 362.
- [136] Autorenkollektiv, *Organikum*; 21. Aufl.; Wiley-VCH, 2004; S. 874.
- [137] A. Vacca, C. Nativi, M. Cacciarini, R. Pergoli, und S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16456-16465.
- [138] H. Hartmann und S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.*, **1969**, *311*, 827-843.
- [139] A. T. Balaban und A. J. Boulton, *Org. Synth., Coll. Vol. 5.*, **1973**, 1112-1113.
- [140] H. R. Snyder und J. R. Demuth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1981-1984.
- [141] H. Finkelmann, J. Koldehoff, und H. Ringsdorf, *Angew. Chem.*, **1978**, *90*, 992-993.
- [142] G. Grasa, M. Viciu, J. Huang, und S. Nolan, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7729-7737.
- [143] S. Chan, L. Lam, C. Tse, K. Man, W. Wong, A. Djuricic, und W. Chan, *Macromolecules.*, **2003**, *36*, 5482-5490.
- [144] M. Frank, G. Maas, und J. Schatz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 607-613.
- [145] J. Huang und S. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9889-9890.

Lebenslauf

Thomas Brendgen

Zeitblomstrasse 14

89073 Ulm

Geburtsdatum: 08.11.1978

Geburtsort: Aachen

Familienstand: Ledig



Studium:

09/2004 – 07/2008

Promotion im Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm bei Prof. Dr. J. Schatz und Prof. Dr. G. Maas.

Thema: Neuartige Imidazoliumsalze für die Erkennung von Anionen – Synthese, Selbstaggregation und Rezeptoreigenschaften

01/2004 – 09/2004

Diplomarbeit im Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm bei PD Dr. J. Schatz und Prof. Dr. G. Maas.

Thema: Die *Suzuki*-Kreuz-Kupplungsreaktion von Chlortoluol in Wasser katalysiert durch *in situ* erzeugte *N*-heterocyclische Carbenliganden auf der Basis von Calix[4]arenen

03/2003 – 04/2003

Praktikum bei Boehringer Ingelheim in Biberach

10/1999 – 09/2004

Studium der Chemie an der Universität Ulm,

Diplomnote: sehr gut (1.3)

Wehrdienst:

11/1998 – 08/1999

Stabsdienstsoldat im Galvanik-Labor der Luftwaffenwerft 32 in Ummendorf

Schulbildung:

1989 – 1998

Wieland-Gymnasium in Biberach,

Abiturnote: gut (2.1)

1985 – 1989

Grundschule des Bischof-Sproll-Bildungszentrums in Biberach/Rißegg

Wissenschaftliche Publikationen

T. Brendgen, M. Frank, J. Schatz, The Suzuki coupling of aryl chlorides in aqueous media catalyzed by in situ generated calix[4]arene-based *N*-heterocyclic carbene ligands, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 10, 2378-2383.

"Thiophenes and their Benzo Derivatives: Applications"

Chapter 3.12., pp 931-974 in Comprehensive Heterocyclic Chemistry - III (CHEC-III)

http://www.elsevier.com/wps/find/bookdescription.cws_home/712069/description

Eds. A. Katritzky, Ch. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor, G. Jones
T. Brendgen, J. Schatz, D. Schühle, 2008.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.
